Darstellung und Untersuchung von Di-Ketoenol-, Diendiol- und Endiol-bis-silylethern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

GÜNTHER NEUMEIER

aus Rosenheim

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Darstellung und Untersuchung von Di-Ketoenol-, Diendiol- und Endiol-bis-silylethern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

GÜNTHER NEUMEIER

aus Rosenheim

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 20.6.1978
Tag der mündlichen Prüfung am: 5.7.1978
Berichterstatter: Doz. Dr. M. T. Reetz
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Doz. Dr. M.T. Reetz in der Zeit von November 1975 bis März 1978 angefertigt.

Herrn Doz. Dr. M.T. Reetz danke ich für die Unterstützung und die gewährte Freizügigkeit bei der Ausgestaltung des Themas.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546009_0029

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Auswahl potentiell umlagerungsfähiger Systeme	13
3.	Darstellung und Silylierung der ausgewählten Systeme	2o
3.1	Darstellung der Ausgangssubstanzen 1o - 18	2o
3.2	Allgemeines zur Silylierung von Ketoenolen	21
3.2.1	Silylierung der α-Ketoenole 1o - 13	21
3.2.2	Silylierung der cis-ß-Ketoenole 14 - 16	26
3.2.3	Silylierungsversuche am Tetraacetylethan 17	29
3.2.4	Silylierung des Bis-Diketohydrindens 18 und Darstellung des N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazols (35)	31
3.3	Vergleich der ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Spektren von N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazol (35) und N-(Trimethyl-silyl)imidazol (23)	33
4.	^{13}C-NMR-Spektroskopie der silylierten Ketoenole	37
4.1	Allgemeines	37
4.2	^{13}C-NMR-Messungen im Gebiet des langsamen Austauschs	38
4.3	Hochtemperatur ^{13}C-NMR-Messungen an 2o, 25, 29 und 36	41
5.	Kreuzungsversuche	42
6.	Diskussion der intermolekularen Silyl-gruppenübertragung (Transsilylierung)	45

7. Versuche zur Darstellung neuer potentiell umlagerungsfähiger Bis-homo-Quadratsäuresysteme.....47
7.1 Allgemeines.....47
7.2 Versuch zur Darstellung des 2,3,5,6-Tetratrimethylsilyloxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (58).....51
7.3 Synthese von Bis-trimethylsilyloxy-cycloalkenen durch [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen mit Dienophilen.....55
7.3.1 Vorbemerkung.....55
7.3.2 Synthese von 2,3-Bis(trimethyl=silyloxy)-1,3-butadien (65).....56
7.3.3 [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Bis(trimethyl=silyloxy)-1,3-butadien (65) mit elektronenarmen Dienophilen.....65
7.3.4 [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(tri=methylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (72) mit den Dienophilen 90 - 93.....67
7.3.5 [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Bis(trimethyl=silyloxy)-1,3-cyclopentadien (84) mit den Dienophilen 90 - 93.....69
7.4 Umsetzung von Dichlorvinylencarbonat 106 mit den 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen (65, 72 und 84).....71
7.5 Hydrolyseversuche am 2,3-Bis(trimethyl=silyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (109).....74

8. Umsetzung von Brom mit cyclischen und bicyclischen Bis(trimethylsilyl)endiolethern.....78

9. Zusammenfassung und Ausblick.....81

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen.....85

2. Silylierung der α-Ketoenole 1o - 13.....87
2.1 4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclopenten-1,2,3-trion (2o).....87
2.2 4,5-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-4-cyclopenten-1,2,3-trion (21).....87
2.3 2,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,4-benzochinon (25).....87
2.4 2,5-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-1,4-benzochinon (26).....88
2.5 2,3,5,6-Tetra(trimethylsilyloxy)-1,4-benzochinon (27).....88

3. Silylierung der cis-ß-Ketoenole 14 - 16.....89
3.1 Versuch der Silylierung von 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon mit N-Trimethylsilylimidazol (23).....89
3.2 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)-9,1o-anthrachinon (29).....9o
3.3 1,4-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-9,1o-anthrachinon (3o).....91
3.4 Silylierungsversuche am 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenchinon (16).....91

4. Silylierungsversuche am 3,4-Diacetyl-2,5-hexandion (17) (Tetraacetylethan).....92

5. Umsetzung von Imidazolsilbersalz (22) mit Chlorsilanen.....93
5.1 [D_9]-N-Trimethylsilylimidazol (24).....93
5.2 N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazol (35).....93

6. Bis-Trialkylsilylderivate des 3,3'-Dihydroxy-[2,2'-biinden]-1,1'-dions (18).....94
6.1 3,3'-Bis(trimethylsilyloxy)-[2,2'-biinden]-1,1'-dion (32).....94
6.2 3,3'-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-[2,2'-biinden]-1,1'-dion (33).....95
6.3 3,3'-Bis(dimethyl-tert.-butyl-silyloxy)-[2,2'-biinden]-1,1'-dion (36).....95

7. Kreuzungsversuche.....96

8. Versuche zur Darstellung des 2,3,5,6-Tetra(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.1]-hept-2,5-diens (58).....97

9. Synthese von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen (64).....98
9.1 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (65).....98
9.2 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (72).....99
9.3 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84).....1oo
9.3.1 Cyclopentandion-1,2 (76).....1oo
9.3.2 Versuch der Darstellung von 84 aus 76 mit 68 und CTMS.....1o1
9.3.3 Monosilylierung von 76 mit CTMS/Pyridin zu 2-Trimethylsilyloxy-2-cyclopenten-1-on (85)..1o1
9.3.4 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84) aus 85.....1o2

1o. Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-1,3-cyclopentadien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (78) mit Chlorsilanen.....1o4

11. [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (65).....1o5

11.1 Mit Tetracyanethylen (90).....105
11.2 Mit Maleinsäure-anhydrid (91).....106
11.3 Mit Fumarsäure-diethylester (92).....107
11.4 Mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (93).....108
11.5 Mit Dichlorvinylencarbonat (106).....109

12. [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (72).....109
12.1 Mit Tetracyanethylen (90).....109
12.2 Mit Maleinsäure-anhydrid (91).....110
12.3 Mit Fumarsäure-diethylester (92).....111
12.4 Mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (93).....112
12.5 Mit Dichlorvinylencarbonat (106).....112

13. [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84).....113
13.1 Mit Tetracyanethylen (90).....113
13.2 Mit Maleinsäure-anhydrid (91).....114
13.3 Mit Fumarsäure-diethylester (92).....115
13.4 Mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (93).....116
13.5 Mit Dichlorvinylencarbonat (106).....117

14. Hydrolyseversuche am 2,3-bis(trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (109).....118

15. Oxidation von Bis(trimethylsilyl)endiolethern mit Brom.....120
15.1 Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1,4-cyclohexadien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (97) mit Brom.....120

15.2 Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsilyl=
oxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo
[2.2.1]hept-2-en (109) mit Brom.....121

Literaturverzeichnis.....123

Theoretischer Teil

1. Einleitung

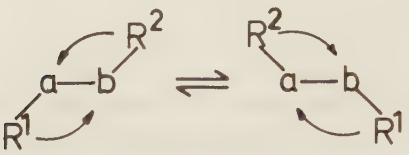
Seit Wöhler 1828 die Umlagerung von Ammoniumcyanat zu Harnstoff beobachtete, spielen Umlagerungen eine bedeutende Rolle in der organischen Chemie[1-3]. Obwohl sich nicht alle Umlagerungen unter einheitlichen reaktionsmechanistischen Gesichtspunkten klassifizieren lassen[4], lieferte das Konzept der "Woodward-Hoffmann-Regeln"[5-9] eine theoretische Grundlage, um konzertierte Umlagerungen und dabei auftretende Phänomene besser zu verstehen bzw. deren Ablauf vorherzusagen.

Verlaufen Umlagerungen synchron über cyclische Übergangszustände, so ist es möglich[5,10,11], sie als pericyclische Vorgänge zu bezeichnen. Bei zusätzlicher Intramolekularität kann von einer "pericyclischen Valenzisomerisierung" gesprochen werden. Zu diesen Valenzisomerisierungen sind sigmatrope[2,3,5,11,12] und elektrocyclische[3,5,7,8,13,14] Reaktionen unter Beteiligung von Kohlenstoff- und Heteroatomen ebenso zu zählen wie intramolekulare Cycloadditionen[8].

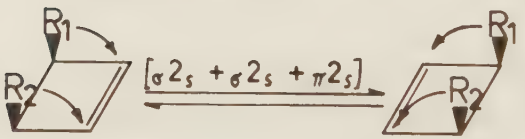
Eine neue Klasse pericyclischer Valenzisomerisierungen ("Dyotrope Umlagerungen"), in denen zwei σ -Bindungen intramolekular wandern, wurde von Reetz[15,16] definiert. Unterschieden wurden zwei Arten von Umlagerungen:

Typ I: Ein nicht-katalysierter Prozeß, in dem zwei σ -Bindungen gleichzeitig intramolekular unter Aus=

tausch ihrer Position wandern, z.B.:



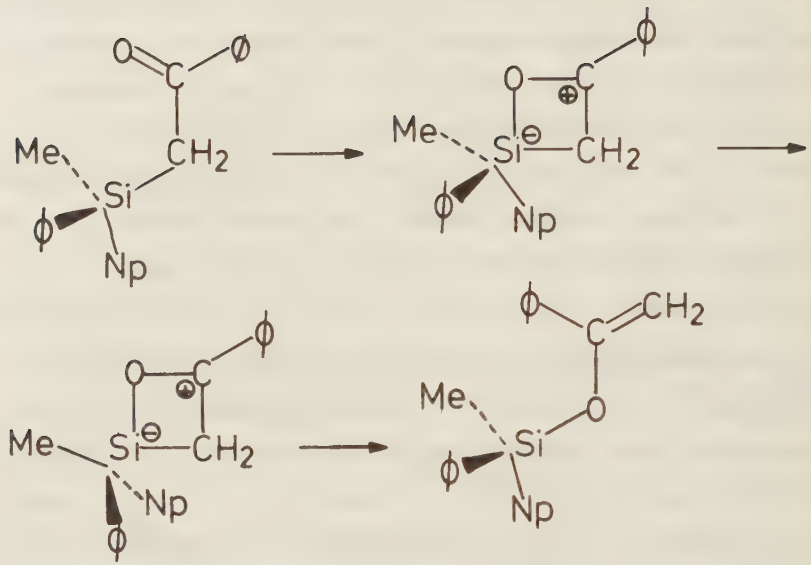
Typ II: Ein nicht-katalysierter Prozeß, in dem zwei σ-Bindungen gleichzeitig intramolekular, ohne ihre Position miteinander auszutauschen, wandern, z.B.:



Beide Umlagerungstypen stellen neue Valenzisomerisierungen dar. Wie gezeigt wurde[17], können Übergangszustände in formal "verbotenen" Umlagerungen durch primäre bzw. sekundäre Orbital-Effekte energetisch abgesenkt und damit wahrscheinlich gemacht werden. Eine dieser Möglichkeiten besteht in der Verwendung von wandernden Gruppen, deren Zentren Atome mit energetisch tief liegenden, leeren p-, d- oder f-Orbitalen der richtigen Symmetrie sind. Da der simultane Bruch zweier Bindungen - obwohl nicht selten - als ein energiereicher Vorgang angesehen werden muß, ist es sinnvoll, bei der

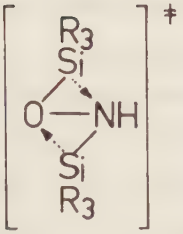
Realisierung des theoretischen Konzepts der dyotropen Umlagerungen Gruppen einzusetzen, deren allgemeine "Wanderungsfreudigkeit" bereits bekannt ist. Silicium als atomares Zentrum wandernder Gruppen scheint besonders geeignet zu sein, da es nicht nur über leere, energetisch günstig liegende d-Orbitale verfügt, sondern, wie einige Beispiele aus der neueren Literatur zeigen, als besonders mobil angesehen werden kann.

C ⟶ C Umlagerungen (die Pfeilspitze gibt die Wanderungsrichtung der Silylgruppe an) wurden eingehend an Silyl- und Trialkylsilyl-substituierten Cyclopentadienen und verwandten Systemen untersucht[19-26]. So verlaufen die metallotropen Verschiebungen im Cyclopentadienylsystem wesentlich schneller als die prototropen[19,20]. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Trimethylsilylgruppe nimmt vom Cyclooctatrienyl[25]- über das Indenyl[23]- zum Cyclopentadienylsystem[23] zu.
Am Tris(trimethylsilyl)-cyclopentadien wurden mögliche 1,3-Verschiebungen zugunsten sukzessiver 1,2-Verschiebungen (1,5-sigmatrope Umlagerungen) ausgeschlossen[24].
C ⟶ O Umlagerungen werden wegen der größeren Bindungsenergie der Si-O-Bindung als "normal" in der siliciumorganischen Chemie angesehen. Brook et al.[27] untersuchten eingehend thermisch und anionisch (z.T. basenkatalysiert) ablaufende Umlagerungen von Silylcarbinolen und β-Ketosilanen. Dabei konnte bei der thermischen Umlagerung eines optisch aktiven C-Silylacetophenons die Beteiligung von d-Orbitalen wahrscheinlich gemacht werden:

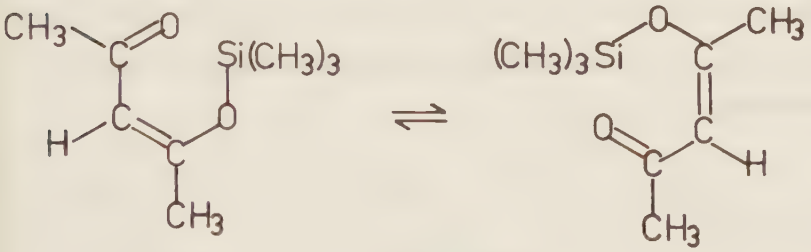


Obwohl C ⟶ N Wanderungen energetisch nicht günstig sein sollten, lagert sich das 2-Trimethylsilylpyrrol bei Raumtemperatur langsam und irreversibel in das N-Isomere um[28]. Reversible N ⇌ N Umlagerungen wurden von O'Brien[29] an Trimethylsilylpyrazolon nachgewiesen.

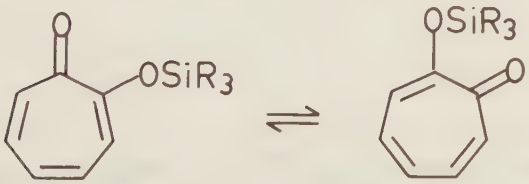
Über eine interessante reversible O ⇌ N Wanderung zweier Organosilylgruppen an N,O-Bis-(organosilyl)-hydroxylaminen berichtet eine französische Arbeitsgruppe[30]. Obwohl keine mechanistischen Studien durchgeführt wurden, schlagen die Autoren folgenden Übergangszustand vor, der einem dyotropen Mechanismus vom Typ I entspricht:



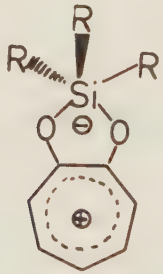
Entartete, reversible O $\rightleftharpoons$ O Umlagerungen wurden mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden bzw. unter Einsatz optisch aktiver Silylreste eingehend an O-Silyl-enolethern von 1,3-Dicarbonylverbindungen[31-35]



und des Tropolons untersucht[36,37].



Dabei zeigte sich, daß in den cis-Formen der Silylenolether von 1,3-Dicarbonylverbindungen ein rascher, intramolekularer Austausch der Silylgruppe unter Erhaltung der Konfiguration am Si-Atom stattfindet[31-34]. Dies entspricht den Erwartungen bei einem thermisch erlaubten [1,5]-sigmatropen Prozeß. Bei trans-Formen, die je nach Darstellungsmethode in verschiedenen Anteilen anfallen, findet man dagegen einen, unter Umkehr der Konfiguration am Si-Atom verlaufenden, intermolekularen Silylgruppenaustausch.[35] Die degenerierte Umlagerung des Tropolon-Silylethers kann als [1,9]-sigmatrope Umlagerung angesehen werden und verläuft nach Reich und Murcia[36] intramolekular unter Retention der Konfiguration am Si-Atom. Wegen der extrem niedrigen Energiebarriere (8 kcal/mol) wird jedoch ein pentakoordinierter, dipolarer Übergangszustand angenommen:

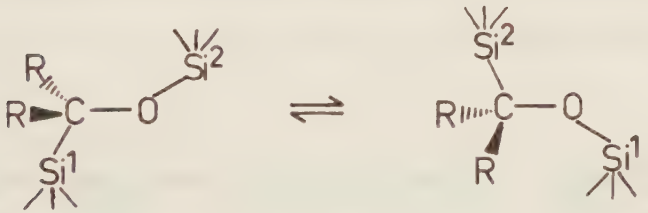


West berichtet zusammenfassend[38] über formal thermisch verbotene, jedoch intramolekular und quantitativ verlaufende,

1,2-anionische Umlagerungen X ⟶ Y mit X=Y=N,C und X=N,O,S mit Y=N,C von Trialkylsilylgruppen. Er schlägt sogar vor[39], die Trimethylsilylgruppe als "Indikator" für die Umlagerungsfähigkeit des jeweiligen Systems einzusetzen.

Der Trialkylsilylrest ist, wie oben gezeigt, unabhängig von den im einzelnen postulierten, untersuchten und teilweise bewiesenen Mechanismen, eine universell relativ leicht wandernde Gruppe.

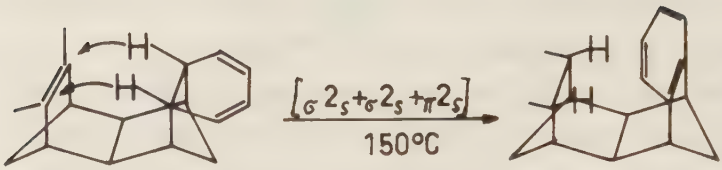
Obwohl aus der Literatur[30,40-44] Umlagerungen, die die Kriterien einer dyotropen Umlagerung vom Typ I erfüllen, bekannt sind, wurde eine derartige Valenzisomerisierung erstmals an (Silyl)methyl-silyl-ethern,



mit R+R=o,o'- Biphenylylen und $Si^1 = Si^2$ = Trimethylsilyl nachgewiesen und eingehend mechanistisch untersucht[45,46].

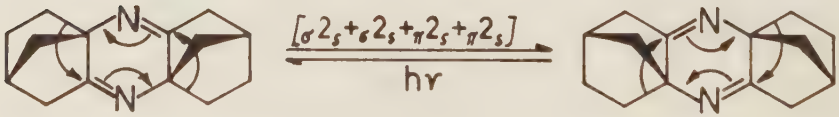
Dyotrope Umlagerungen vom Typ II, gleichzeitige intramolekulare Wanderung zweier σ-Bindungen ohne Austausch ihrer Position wurden noch nicht eindeutig nachgewiesen, wenn auch einige Valenzisomerisierungen bekannt sind, die formal als Typ II Umlagerungen anzusehen sind. So entspricht die von

Mackenzie[47] gefundene Umlagerung 1 ⟶ 2



1 2

einer thermisch erlaubten Valenzisomerisierung dieses Typs. Eine von Farnum[48] postulierte synchrone, reversible Wanderung zweier Gruppen bei der photochemischen Racemisierung des Dihydropyrazinderivates 3 ⇌ 4 stellt dagegen im Rahmen der Analyse des Cyclohexadien-Systems[1] eine photochemisch erlaubte dyotrope Umlagerung dar.



3 4

Um die Theorie für dyotrope Umlagerungen des Typs II zu testen, sollten Modellsysteme folgende Eigenschaften haben:

1. Für thermisch symmetrieerlaubte Reaktionen muß die Gesamtzahl der $(4q + 2)_s$ - und $(4r)_a$ - Komponenten ungerade, für photochemisch symmetrieerlaubte Reaktionen gerade, mit

q und r = 0,1,2,3 usw. sein[5] (für thermisch "verbotene" Vorgänge siehe jedoch[17]).

2. Die Geometrie des Systems soll eine möglichst gute Orbital=wechselwirkung zwischen den wandernden Gruppen und den stationären Atomen erlauben.

3. Die potentiell wandernden Gruppen sollen "wanderungs=freudig" sein, um die ohnedies hohe Aktivierungsenergie (Lösung von zwei σ-Bindungen) möglichst niedrig zu halten.

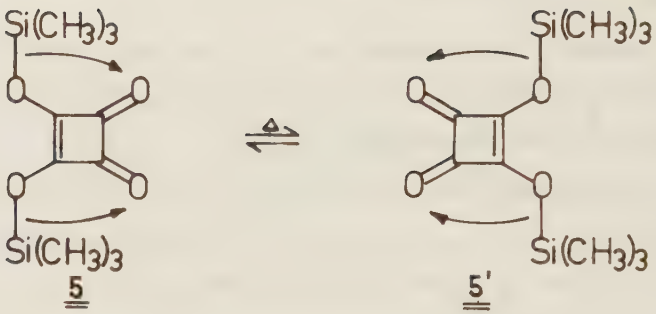
4. Eine Untersuchung des stereochemischen Ablaufs der Reaktion muß mit Hilfe der wandernden Gruppen möglich sein.

5. Um den Einfluß der wandernden Reste bzw. der stationären Atome auf den Reaktionsablauf zu untersuchen, sollten diese leicht variiert werden können.

6. Die Reaktion sollte mit physikalisch-chemischen Methoden leicht zu verfolgen bzw. nachzuweisen sein.

Da Bis-trialkylsilylderivate der von Cohen et al.[51] erstmals synthetisierten Quadratsäure (1,2-Dihydroxy-cyclobutendion-(3,4)) die oben geforderten Eigenschaften besitzen, wurden an diesem System die ersten gezielten Versuche, thermisch induzierte, dyotrope Umlagerungen des Typs II nachzuweisen bzw. zu untersuchen, gemacht[49,5o].

Da die erwartete thermisch induzierte, symmetrieerlaubte Silylgruppenwanderung $5 \rightleftharpoons 5'$



5 ⇌ 5'

entartet ist, daher ihr Nachweis mit klassischen chemischen Methoden nur über Markierungsexperimente zu führen und damit sehr aufwendig ist, wurde das System mit Hilfe der dynamischen FT-^{13}C-NMR-Spektroskopie untersucht.

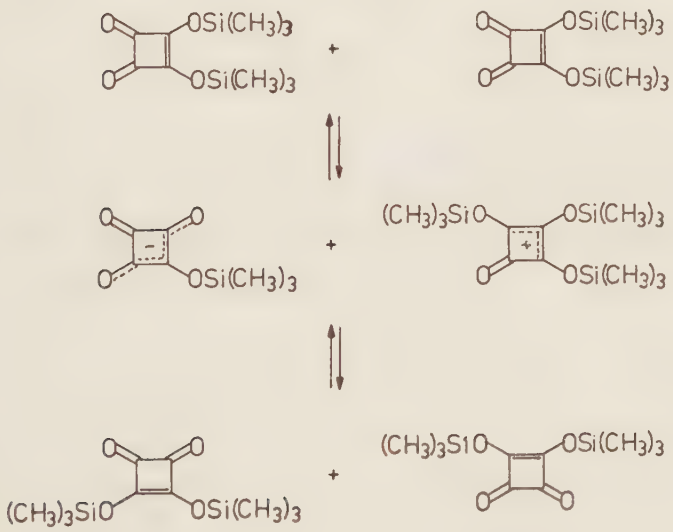
Folgende Ergebnisse sind festzuhalten:

1. Bei Raumtemperatur werden die erwarteten zwei Signale beobachtet (δ = 187,9 und 194,6ppm, Standard TMS, Lgm. $[D_5]$-Nitrobenzol).
2. Bei 83°C koaleszieren die beiden Signale (k_{coal}=2,8x1o^{-4}sec^{-1} d.f. $\Delta G^{\neq}$= 16,9 kcal/mol).
3. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man wieder das Ausgangsspektrum.

Diese Befunde lassen auf einen raschen (auf der NMR-Zeitskala) Silylgruppenaustausch unter Äquilibrierung der Ringkohlen= stoffe schließen.

Um die Intramolekularität des Vorgangs zu überprüfen, wurden Kreuzungsexperimente mit dem Quadratsäure-bis-trimethylsilyl= ester 5 und dem entsprechenden $[D_{18}]$-Derivat durchgeführt.

Bei der massenspektrometrischen Analyse des 1:1-Gemisches obiger Ester werden Ausgangsprodukte und Kreuzungsprodukt im statistischen Verhältnis gefunden. Dies belegt einen intermolekularen Silylgruppenaustausch[50], wenn auch ein gleichzeitig verlaufender intramolekularer dyotroper Prozeß nicht ausgeschlossen werden kann. Ein möglicher Mechanismus, der die NMR-Befunde sowie die Intermolekularität des Reaktionsablaufes erklärt, wurde formuliert[52]:

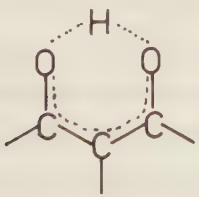


Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Systemen, die unter Berücksichtigung der oben angeführten Kriterien (S.8 u. 9) und mit Beschränkung auf mögliche reversible, entartete O $\rightleftharpoons$ O Trialkylsilylgruppenwanderungen potentiell nach einem dyotropen Mechanismus Typ II umlagern können. Dies schließt die Untersuchung bereits synthetisierter Substanzen[53] sowie zu silylierender bekannter Moleküle ebenso ein wie Versuche, neue, im Prinzip umlagerungsfähige Systeme zu synthetisieren. Die zu diesem Zweck neu hergestellten Zwischenprodukte sollen des Weiteren auf ihre präparativen Anwendungsmöglichkeiten hin untersucht werden.

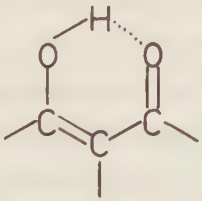
2. Auswahl potentiell umlagerungsfähiger Systeme

Ausgangspunkt bei der Suche nach Modellsubstanzen, die eine reversible, entartete O $\rightleftharpoons$ O Trialkylsilylumlagerung nach einem dyotropen Mechanismus Typ II zulassen können, sind zunächst Systeme, an denen bereits entartete reversible monotrope O $\rightleftharpoons$ O Trialkylsilylwanderungen nachgewiesen und untersucht wurden. Wie schon erwähnt, wurden derartige Umlagerungen an Silylethern des Acetylacetons (2,4-Pentandion)[31-34] und des Tropolons (2-Hydroxy-2,4,6-cycloheptatrien-1-on)[36,37] gefunden. Obwohl es sich hier um recht unterschiedliche Systeme handelt, lassen sich durch Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der unsilylierten Verbindungen Gemeinsamkeiten finden, die als Hinweise für die Umlagerungsfähigkeit zu werten sind.

Im IR-Spektrum des Acetylacetons findet man eine extrem starke Bande im Bereich von 1640-1530 cm^{-1}. Rasmussen et al.[54] ordnen diese Absorption der sechsgliedrigen Chelatstruktur 7A bzw. 7B zu.



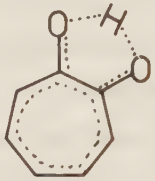
7A



7B

Da typische Carbonylabsorptionen ebenso fehlen wie Banden im Bereich für α,β-ungesättigte Ketone (1675 cm^{-1}), werden die

beiden cis- und trans-Enolformen sowie die nicht enolisierte Form des Acetylacetons ausgeschlossen.
Koch[55] interpretierte das IR-Spektrum des Tropolons mit Hilfe von Resonanzstrukturen, denen die Chelatstruktur 8 äquivalent ist:

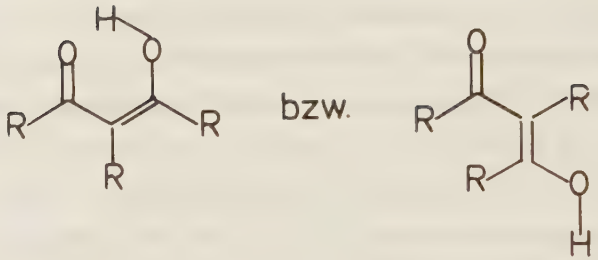


8

Die intensive Absorption bei 1615 cm^{-1} wurde den C=O-Streck=schwingungen im fünfgliedrigen Chelatring zugeordnet. Die breiten, mit geringer Intensität auftretenden O-H-Banden im Bereich von 3400-2900 cm^{-1} (8) bzw. 3600-2500 cm^{-1} (7) lassen ebenfalls auf intramolekulare symmetrische Wasserstoff=brückenbindungen (Chelate) schließen. Um tautomere, chelati=sierte oder anders assoziierte Ketohydroxysysteme zu unter=scheiden, ist jedoch der 1750-1600 cm^{-1} Bereich aussage=kräftiger[56]. ^{1}H-NMR-spektroskopische Methoden werden eben=falls mit Erfolg auf das Problem der Keto-Enol Tautomerie an=gewendet[57,58]. Protonenresonanzspektroskopische Untersuchun=gen am Acetylaceton[59,60] stehen im Einklang mit den IR-Be=funden, obwohl hier Chelatform bzw. schnelle Tautomerisierung der cis-Enolform nicht unterschieden werden kann. Eine ähnlich schnelle intramolekulare Prototropie wurde am Tropolon[61]

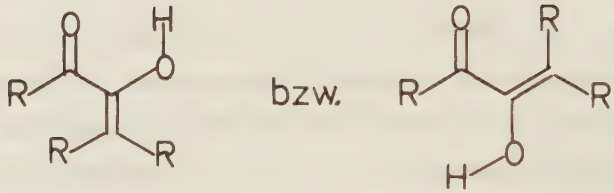
nachgewiesen. Hobson[37] bezeichnet eine derartige Prototropie als Prototyp für Umlagerungen an diesem System.
Durch Anwendung der FT-^{13}C-NMR-Spektroskopie mit ihren bekannten Vorteilen[62] gegenüber der ^{1}H-NMR-Spektroskopie vereinfachen sich die Verhältnisse wesentlich. So reduziert sich das aus über 2o Linien bestehende ^{1}H-NMR-Spektrum des Tropolons zu einem 4-Linienspektrum im protonenentkoppelten ^{13}C-NMR[63]. Das Auftreten von nur vier Absorptionen in einem unsymmetrischen Molekül mit sieben Kohlenstoffatomen belegt wiederum eindrucksvoll zumindest einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Protonenaustausch, wobei dreimal zwei C-Atome äquivalent werden, schließt jedoch eine Chelatstruktur nicht aus.
Eine eingehende ^{13}C-NMR-Studie der Enolformen von ß-Diketonen[64] beweist am Acetylaceton im Gegensatz zu anderen Untersuchungen[65], in denen ein Enol $\rightleftharpoons$ Chelat $\rightleftharpoons$ Enol Gleichgewicht angenommen wird, das Vorliegen der symmetrischen Chelatform $\underline{\underline{7}}$ in gesättigter Tetrachlorkohlenstofflösung. Dieser Befund steht wiederum in Einklang mit den Ergebnissen der IR-Untersuchungen und beseitigt zugleich die Unklarheiten aus ^{1}H-NMR-Untersuchungen (s.o.).
Unter der Annahme, daß die eben gezeigten gemeinsamen spektroskopischen Eigenschaften des Acetylacetons und des Tropolons Hinweise für eine Umlagerungsfähigkeit der silylierten Verbindung darstellen, wurde nach Substanzen mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften und folgenden Strukturmerkmalen gesucht:

1. Sie besitzen zweimal die ß-Diketo- bzw. deren Enolstruktur (ß-Ketoenole)



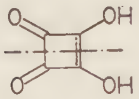
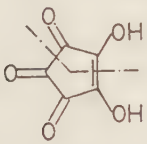
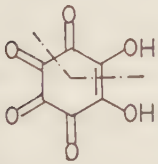
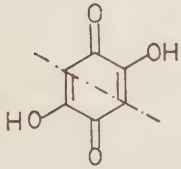
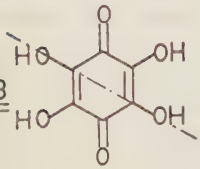
oder

2. zweimal die α-Ketoenolstruktur

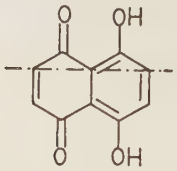
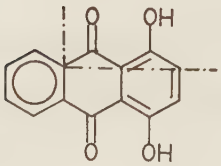
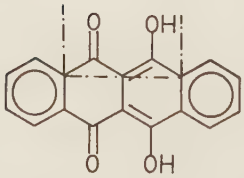
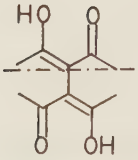
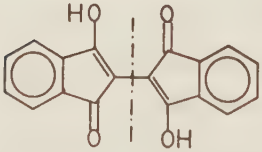


3. Die beiden identischen Teilstrukturen sind so miteinander verknüpft, daß die doppelt silylierte Form sowohl aus sterischen als auch aus elektronischen Gründen dyotrop nach Typ II umlagern kann.
4. Systeme, die als Alternative zwei aufeinander folgende sigmatrope Umlagerungen eingehen können, sind ebenfalls zugelassen.
5. Die ausgewählten Systeme besitzen zweizählige Symmetrieelemente (Einschränkung auf entartete Umlagerungen).

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die hier bzw. früher[50,66] ausgewählten Systeme. Bei den ^{13}C-NMR-Angaben wird eine Äquilibrierung der C-Atome in den α- bzw. ß-Ketoenolstrukturen in der OH- oder dianionischen Form mit einem OH+ bzw. A+ angezeigt. Die charakteristischen Teilstrukturen sind gekennzeichnet.

Struktur	IR (Chelat-Bande)	^{13}C	Lit.IR	Lit.^{13}C
9 	1580-1610cm^{-1}	OH+	67)	68)
		A+		68)50)
10 	1600,1640cm^{-1}	OH+	69)	68)
		A+		68)50)
11 	nicht bekannt	OH+		68)
		A+		68)
12 	1630 cm^{-1}	A+	70)	71)
13 	1631 cm^{-1}		72)	

Fortsetzung Tabelle 1

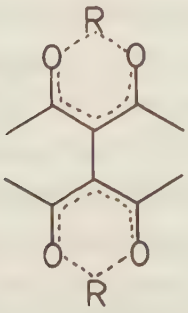
Struktur	IR (Chelat-Bande)	^{13}C	Lit.IR	Lit.^{13}
14 	1623 cm^{-1}		73)	
15 	1626 cm^{-1}		74)	
16 	162o cm^{-1}		73)	
17 	1595 cm^{-1}	OH+	75)	71)
18 	1638 cm^{-1}		71)	

Tab. 1 Übersicht über die ausgewählten Systeme

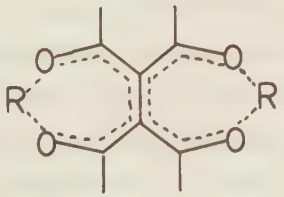
Die oben ausgewählten Substanzen haben bis auf die schon untersuchte Quadratsäure 8[53] einen gemeinsamen Nachteil: die postulierten dyotropen Umlagerungen vom Typ II sind hier formal thermisch verboten. Da jedoch als wandernde Reste Trialkylsilylgruppen eingesetzt werden sollen, kann unter der Annahme der Beteiligung der leeren, energetisch tieflie=genden d-Orbitale des Siliziums[76] die erwartete Umlagerung thermisch ablaufen.

Die in Tab. 1 gekennzeichneten charakteristischen Teilstruktu=ren der einzelnen Substanzen bedingen auch Unterschiede in der Gestalt der zu erwartenden cyclischen Übergangszustände.

In den Systemen 9 - 13 mit der α-Ketoenolstruktur wird ein fünfgliedriger Übergangszustand gefordert, bei den Dihydroxy=chinonen 14 - 16, die auch als 2,2'-verknüpfte cis-ß-Ketoenole angesehen werden können, ein sechsgliedriger Übergangszustand, wogegen 18 mit der 2,2'-verknüpften trans-ß-Ketoenolstruktur einen siebengliedrigen Übergangszustand erfordert. In 17 ist je nach Konformation ein sechs- (17A) bzw. sieben- (17B)glied=riger Übergangszustand möglich.

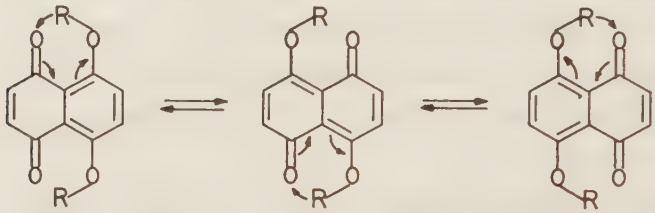


17A



17B

Alle Substanzen, die über einen sechsgliedrigen Übergangszustand umlagern können, erlauben auch zwei voneinander unabhängige [1,5] -sigmatrope Verschiebungen, z.B.:



14A 14B 14C

14B ist jedoch wegen verminderter Resonanzenergie sicher destabilisiert, so daß hier zwei nahezu gleichzeitige [1,5] -sigmatrope Verschiebungen günstiger sein sollten, d.h. von einem möglichen dyotropen Prozeß Typ II nicht mehr unterschieden werden können. Dagegen ist bei 17A keine "Kopplung" der beiden Systeme zu erwarten.

3. Darstellung und Silylierung der ausgewählten Systeme

3.1 Darstellung der Ausgangssubstanzen 1o - 18

Krokonsäure 9, Rhodizonsäure 1o und Tetrahydroxy-p-benzochinon 13 wurden nach Fatiadi et al.[77] hergestellt. Ebenfalls nach Literaturvorschriften wurden die Dihydroxychinone 12[78], 14[79] und 15[8o] synthetisiert. Das 6,11-Dihydroxynaphthacenchinon (16) fällt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Bis-Diketohydrindens (3,3'-Dihydroxy-[2,2'-biinden]-1,1'-dion) 18 nach Gabriel und Leupold[81] an. Tetraacetylethylen 17 wurde durch oxidative Kupplung des Acetylacetonnatriumsalzes mit Jod erhalten[82].

3.2 Allgemeines zur Silylierung von Ketoenolen

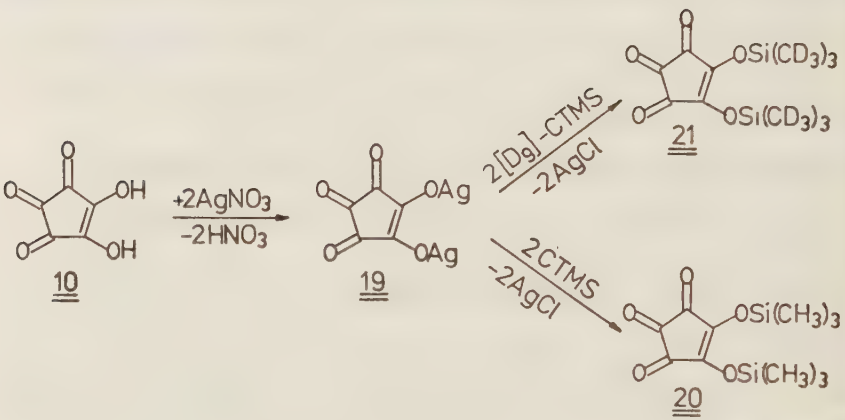
Als Silylierung wird die Einführung eines Triorganosilyl-Restes, speziell der Trimethylsilyl-Gruppe, in organische Verbindungen bezeichnet. Darstellung und Anwendung gebräuchlicher Silylierungsmittel auf spezielle Silylierungsprobleme sind in der Literatur[83] eingehend behandelt.

OH-Funktionen werden mit Trimethylchlorsilan (CTMS)/Base (meist Triäthylamin bzw. Pyridin), Hexamethyldisilazan, N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid (BSA) oder N-Trimethylsilylimidazol (TSIM) silyliert. Silylenolether mit elektronegativen Gruppen (z.B. C=O) in Nachbarschaft oder konjugiert dazu, sind wesentlich hydrolyseempfindlicher als normale Silylenolether. Bei den in Tab. 1 aufgeführten Ketoenolen mit zwei miteinander konjugierten Ketoenoleinheiten ist daher eine weiter erhöhte Hydrolyseempfindlichkeit zu erwarten. Zudem wird die Silylierung durch Chelatisierung der OH-Protonen gegenüber "freien" OH-Funktionen erschwert. So konnte 9 mit CTMS/Base nur in mäßigen[50], mit BSA in guten[49,84], über die "Silbersalzmethode" (Umsetzung des Quadratsäuredisilbersalzes mit CTMS) jedoch in sehr guten Ausbeuten isoliert werden[50]. Im Hinblick auf die geplanten mechanistischen Untersuchungen (Kreuzungsversuche) waren Silylierungsmethoden zu wählen, die es gestatten, die sehr hydrolyseempfindlichen silylierten Produkte in hoher Reinheit auf einfache Weise zu isolieren. Die Methode sollte es nämlich ermöglichen, die $[D_9]$-Trimethylsilylgruppe ausgehend vom $[D_9]$-CTMS einzuführen.

3.2.1 Silylierung der α-Ketoenole 10 - 13

Analog der Umsetzung von CTMS mit dem Quadratsäuredisilbersalz

wurde von M. Kaschube[66] die Krokonsäure nach folgender Reaktionssequenz silyliert:



Diese einfache Synthese des Krokonsäuredisilylethers (4,5-Bis-(trimethylsilyloxy)-4-cyclopenten-1,2,3-trion (2o) bewährte sich auch bei der Darstellung des $[D_{18}]$-Derivates 21. Wegen der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit wurden als Reinheitskriterien Schmelzpunkt (72°C) und NMR-Spektren verwendet. Nachdem die "Silbersalzmethode" wie auch andere Silylierungsversuche an der Rhodizonsäure 11 vergebens waren[66], wurde in diesem Fall auf weitere Silylierungsversuche verzichtet, obwohl die Umsetzung von wasserfreier Rhodizonsäure 11 mit starken Silylierungsmitteln wie BSA oder TSIM noch Möglichkeiten bieten würde. Der Mißerfolg an diesem System steht jedoch in Einklang mit der Tatsache, daß bislang kein einziges Derivat vom Typ $C_6O_6R_2$ synthetisiert wurde, obwohl das Di-Kaliumsalz seit 14o Jahren bekannt ist.[85]

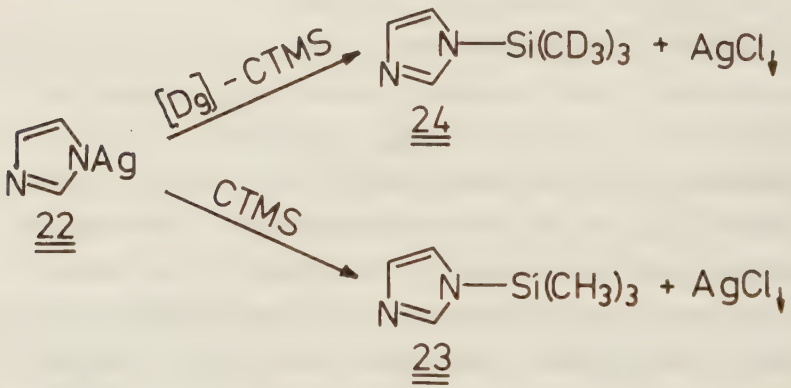
Das Bis-trimethylsilyl-Derivat des 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinons (12) wurde erstmals durch Umsetzung von 12 mit BSA in n-Pentan erhalten, da die direkte Umsetzung mit CTMS/Base ebenso mißlang wie die Anwendung der "Silbersalzmethode"[50].

Um das im Hinblick auf Kreuzungsversuche notwendige $[D_{18}]$-Derivat von 12 herzustellen, wäre ein $[D_{18}]$-BSA notwendig. Zwar kann man trockenes Acetamid mit CTMS/Base in guten Ausbeuten (90%) silylieren[86], jedoch ist diese Methode zur Darstellung kleiner $[D_{18}]$-BSA-Mengen wegen der notwendigen destillativen Aufarbeitung und der damit verbundenen Destillationsverluste nicht besonders geeignet.

Ein gutes Silylierungsmittel für Ketoenole wurde in N-Trimethylsilylimidazol (TSIM) gefunden. Verwendet man anstelle der sonst üblichen dipolar-aprotischen Lösungsmittel unpolare Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff oder n-Hexan, so gehen die meist schlecht löslichen Ketoenole durch Silylierung in Lösung, wogegen das in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche Imidazol ausfällt und leicht abgetrennt werden kann. Bei Anwendung eines leichten Unterschusses an Silylierungsmittel werden so nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile (unter Stickstoff) Lösungen der silylierten Ketoenole gewonnen, aus denen sie sich in hoher Reinheit durch fraktionierte Kristallisation bei tiefen Temperaturen gewinnen lassen.

TSIM wird durch Transsilylierung mit Hexamethyldisilazan in 85% Ausbeute hergestellt[87]. Da das Hexamethyldisilazan nach R.O. Sauer[88] aus Ammoniak und CTMS nur in etwa 70% Ausbeute erhalten wird, d.h. die Gesamtausbeute an TSIM ausgehend vom CTMS nur 60% beträgt, ist dieser Weg zur Darstellung des

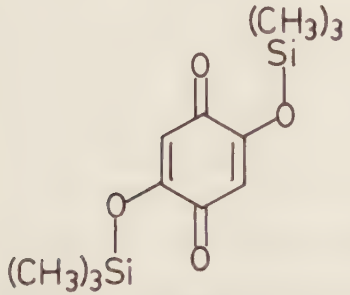
$[D_9]$-TSIM ungünstig. Die direkte Silylierung von Imidazol mit CTMS/Base liefert noch schlechtere Ausbeuten, so daß auch dieser Weg zum $[D_9]$-TSIM ausscheidet. Setzt man dagegen das aus Silbernitrat und Imidazol aus wässriger Lösung durch Zugabe von Natronlauge (bis pH1o) in quantitativer Umsetzung anfallende Silber-I-Salz des Imidazols 22[89] nach Trocknung i.Vak. über Phosphorpentoxid in trockenem Dichlormethan mit CTMS um, so entsteht in einer exothermen Reaktion quantitativ das TSIM 23 unter Abscheidung von Silberchlorid.



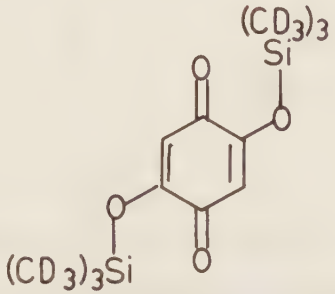
Die Vorteile sind eindeutig:
Quantitative Umsetzung in Bezug auf beide Ausgangskomponenten (Imidazol bzw. TCMS), keine Nebenreaktionen, d.h. nach dem Absaugen (unter Stickstoff) des ausgefallenen Silberchlorids erhält man eine Lösung von sehr sauberem, nur durch Spuren von in Methylenchlorid gelöstem Silberchlorid verunreinigtem TSIM 23. Weitere Reinigungsschritte entfallen also, d.h. diese Methode ist geeignet zur Darstellung kleiner Mengen des teuren

[D_9]-TSIM 24, zumal ein Lösungsmittelwechsel durch Abziehen des flüchtigen Dichlormethans leicht durchgeführt werden kann.

Durch Umsetzung von 23 bzw. 24 in n-Hexan mit 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon wurden die Bis-silylderivate 25 und 26



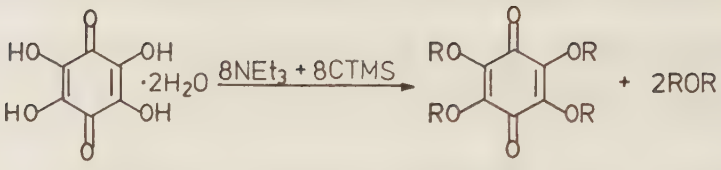
25



26

nach dem Absaugen der festen Bestandteile durch fraktionierte Kristallisation bei -20°C in Form hellgelber hydrolyse=empfindlicher Prismen erhalten (78%).

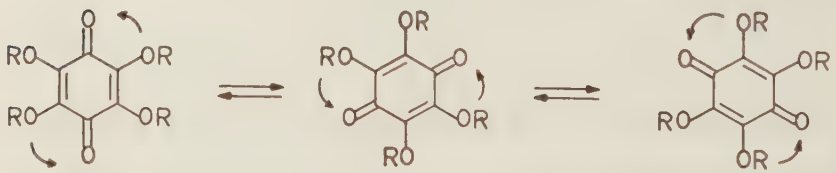
Die Anwendung der "Silbersalzmethode" auf das Tetrahydroxy-p-benzochinon 13 scheiterte schon an der Darstellung des offensichtlich instabilen Tetrasilbersalzes. Da 13 mit zwei Mol Wasser kristallisiert, ist bei der Silylierung ein ent=sprechender Überschuß an Silylierungsmitteln einzusetzen. Die Tetrasilyloxyverbindung 27 konnte direkt mit dem CTMS/Triäthylamin-System unter Einsatz von acht Mol CTMS pro Mol 13 dargestellt werden[66].



13 27

R = $Si(CH_3)_3$

Wegen der geringen Ausbeute (1o%) und des benötigten Über= schusses an CTMS wurde auf die Darstellung des $[D_{36}]$-Derivates von 27 und damit auf eine weitere mechanistische Untersuchung verzichtet, obwohl bei einer inter- oder intramolekularen Umlagerung eine Äquilibrierung aller 6-Ringkohlenstoffe zu erwarten war:

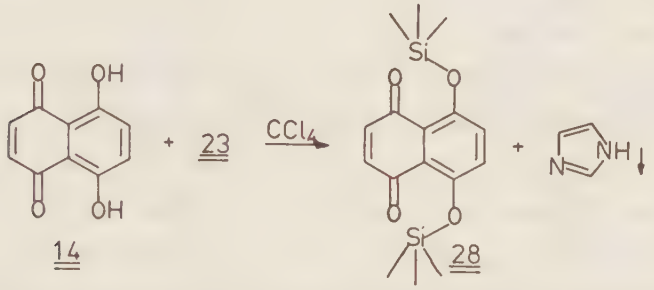


27

3.2.2 Silylierung der cis-ß-Ketoenole 14 - 16

Setzt man eine Suspension von Naphthazarin 14 in trockenem CCl_4 unter Stickstoff mit zwei Äquivalenten N-Trimethylsilyl= imidazol (23) um, so löst sich 14 langsam unter Gelbfärbung der CCl_4-Lösung. Nach einiger Zeit fällt unlösliches Imidazol

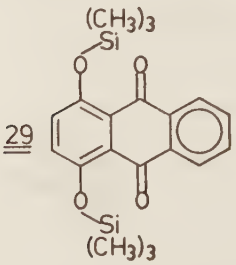
aus. Das Verhältnis der Ringprotonen zu den Trimethylsilylpro= tonen (4:18) im ^{1}H-NMR-Spektrum deutet auf eine doppelte Silylierung hin:



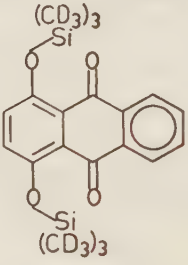
14 28

Versuche, das Bis-(trimethylsilyl)naphthazarin 28 rein zu isolieren, scheiterten bislang an der zumindest in Lösung überaus großen Hydrolyseempfindlichkeit. Schon der Kontakt mit Glaswänden reicht aus, um wenigstens einen Teil zu hydrolisie= ren, was sich als Trübung der Lösung durch ausfallendes Naphthazarin 14 bemerkbar macht. Durch weitere Zugabe von Silylierungsmitteln kann der Vorgang wieder rückgängig ge= macht werden. Jedoch kristallisieren die Bis-silylderivate, wie sich bei 25 gezeigt hat, nur dann gut, wenn die Lösung möglichst wenig Überschuß an Silylierungsmitteln bzw. Hydrolyseprodukten (Hexamethyldisiloxan) enthält. Kürzlich wurden ^{13}C-NMR-Daten von 28 im Rahmen einer systematischen Untersuchung substituierter Chinone von G. Höfle[9o] ver= öffentlicht. Aus dem experimentellen Teil geht jedoch nicht hervor, ob das durch Silylierung mit CTMS/Hexamethyldisilazan/ Pyridin erhaltene 28 isoliert werden konnte oder direkt in der Reaktionslösung vermessen wurde.

Relativ problemlos verläuft die Umsetzung von Chinizarin 15 mit 23 bzw. 24 in CCl_4. Da die Bis-silylderivate 29 und 30



29



30

aus n-Hexan besser als aus CCl_4 kristallisieren (dies gilt allgemein für die hergestellten Ketoenolsilylether), wurde dann auch n-Hexan als Reaktionsmedium verwendet. 15 wird hier etwas langsamer als in CCl_4 silyliert, die Reaktion ist jedoch nach etwa 3o min beendet. 29 bzw. 3o fallen wieder als gelbe hydrolyseempfindliche Kristalle an (67%). Das ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt die doppelte Silylierung.

Als letzte Verbindung in der Reihe der cis-ß-Ketoenole wurde das 6,11-Dihydroxynaphthacenchinon (16) untersucht. 16 ist ein Isomeres des Biinden-Systems 18. Da 18 zu 16 im alkalischen Medium umgewandelt werden kann[91-93], war das Bis-silylderivat von 16 aus Vergleichsgründen wünschenswert, andererseits kann 16 zugleich als das symmetrische Dibenzoderivat des Naphthazarins 14 angesehen werden, das zwar silyliert, jedoch noch nicht rein isoliert werden konnte.

Silylierungsversuche mit TSIM/CCl_4, BSA/CCl_4 scheiterten ebenso wie Versuche mit dem CTMS/Base-System in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen. Stets wurde 16 unverändert zurückgewonnen.

iese Reaktionsträgheit steht in Einklang mit den von Schönberg nd Moubasher[93] an diesem System durchgeführten Methylierungs= ersuchen mit Diazomethan. Sie erklären dieses Verhalten mit er besonderen Stabilität des sechsgliedrigen Chelatringes. Wie ben gezeigt wurde, läßt sich im Gegensatz dazu das ebenfalls ber einen sechsgliedrigen Chelatring stabilisierte Naphtha= arin 14 zumindest silylieren, so daß dieser Grund nicht die lleinige Ursache sein kann.

ie relativ schnelle Silylierung des Chinizarins 15, das nach H-NMR-Untersuchungen[94] als Enol vorliegt+, zeigt andererseits ie Unterschiede im Reaktionsverhalten von Enol und Chelat auf.

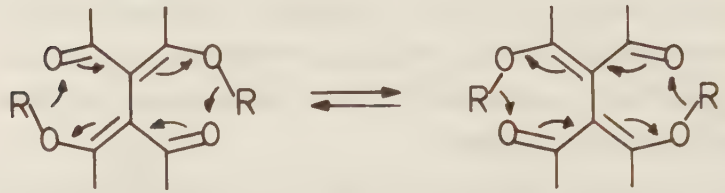
.2.3 Silylierungsversuche am Tetraacetylethan 17

ie auf S.19 gezeigt, kann das doppelt enolisierte Tetra= cetylethan (3,4-Diacetyl-2,5-hexandion) (17) formal zwei durch ntramolekulare H-Brückenbindungen stabilisierte Konformationen 17A und 17B) einnehmen. Neutronenbeugungsuntersuchungen[95] owie Röntgenstrukturuntersuchungen[96] an Einkristallen bestä= igen das Vorliegen der Struktur 17A, jedoch sind die beiden helatringe nicht koplanar angeordnet, sondern um 92,4° gegen= inander verdrillt. Die Störung durch sterische Wechselwirkung er zusammenstehenden Methylgruppen im koplanaren System 17A uß also größer sein als der Energiegewinn durch Delokalisierung. m nicht mehr chelatisierten Bis-silylderivat 31 könnte die ,2'-ß-trans-Ketoenolstruktur 17B aufgrund der geringeren

---

Versuche, durch ^{13}C-NMR-Spektroskopie die Diskrepanz von ^{1}H-NMR- und IR-Untersuchungsergebnissen zu beseitigen, schei= terten an der geringen Löslichkeit von 15 in den zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln.

sterischen Hinderung der Methylgruppen bevorzugt sein. In dieser Konformation müßten intramolekulare Umlagerungen dyotrop nach Typ II erfolgen.



31 ⇌ 31'

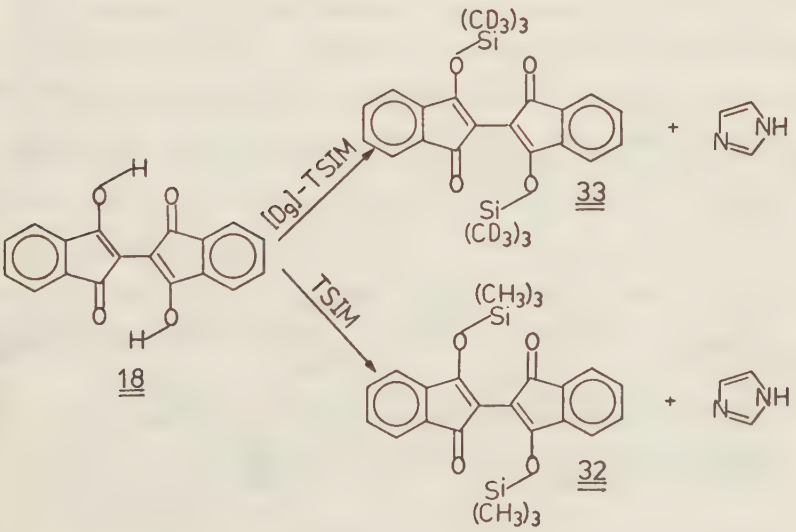
R = $Si(CH_3)_3$

Mit dem in Analogie zur Darstellung des Acetylacetontrimethylsilylenolethers[97] eingesetzten CTMS/Pyridin-Paar konnte keine Silylierung erreicht werden. Selbst nach 48stündigem Kochen am Rückfluß (CCl_4) wurde wieder das Ausgangsprodukt 17 isoliert. Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten TSIM mit 17 in CCl_4 bzw. Dichlormethan kann durch destillatives Aufarbeiten (o,o2 Torr, 93°C) eine farblose Flüssigkeit isoliert werden, deren komplexes ^{1}H-NMR-Spektrum nicht für das doppelt silylierte Produkt 31 spricht. Da beim Stehen an der Luft farblose Kristalle ausfallen, die als Tetraacetylethan identifiziert werden können, war zumindest monosilyliertes 17 im Destillat vorhanden. Auch bei wiederholten Versuchen konnte 31 nie isoliert werden.

3.2.4 Silylierung des Bis-Diketohydrindens 18 und Darstellung des N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazols (35)

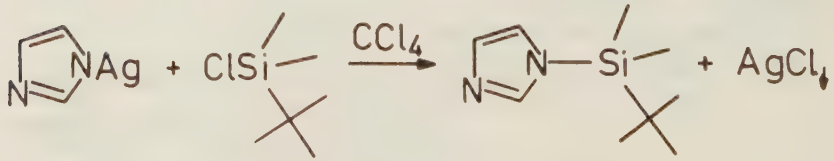
Im Gegensatz zum Tetraacetylethan 17 ist die trans-ß-Ketoenol-struktur in 18 durch 2,2'-Verknüpfung zweier cyclischer ß-Diketoeinheiten festgelegt. Obwohl Strukturuntersuchungen fehlen, läßt die sehr breite Absorptionsbande schwacher Intensität im OH-Bereich ebenso wie das Fehlen einer Absorption im Carbonylbereich des IR-Spektrums auf ein intramolekulares Chelat und damit auf eine planare Struktur von 18 schließen. Intramolekulare Umlagerungen müßten daher dyotrop verlaufen.

Bei ersten Silylierungsversuchen mit CTMS/Pyridin in CCl_4 bzw. Dichlormethan wurde das Ausgangsprodukt 18 wieder unverändert zurückgewonnen. Mit TSIM 23 bzw. $[D_9]$-TSIM 24 läßt sich das Biinden 18 zum Bis-silylderivat 32 bzw. 33 silylieren:



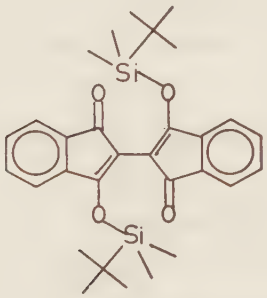
Aus der CCl_4-Reaktionslösung konnte 32 bzw. 33 durch Lösungsmittelwechsel (n-Hexan) und anschließende Kühlung auf -10°C in mäßiger Ausbeute (~30%) kristallin erhalten werden. Diese Kristalle sind jedoch außerordentlich hydrolyseempfindlich. So überziehen sie sich schon beim Belüften mit über Phosphorpentoxid und festem KOH getrocknetem Stickstoff mit einer violetten Schicht des Hydrolyseproduktes 18. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde versucht, ein weniger hydrolyseempfindliches Silyl-Derivat zu synthetisieren.

Der von Corey[98] als Schutzgruppe für Hydroxylgruppen eingeführte Dimethyl-tert.-butyl-silylrest schien wegen seiner 10^4 mal größeren Hydrolysestabilität[99] der geeignete Rest. Die in diesem Zusammenhang entwickelte Silylierungsmethode Coreys (Dimethyl-tert.-butyl-silylchlorid (34) in Dimethylformamid plus Imidazol) schien wenig aussichtsreich, da in unserem Fall nicht wie sonst üblich wässrig aufgearbeitet werden kann. Um in unpolaren Lösungsmitteln analog den Silylierungen mit TSIM arbeiten zu können, wurde versucht, über das Imidazolsilbersalz 22 das als reaktive Zwischenstufe postulierte[98,100] N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazol (35) durch Umsetzung mit 34 wie folgt herzustellen:



22 34 35

Die Umsetzung verläuft überraschend glatt (leicht exotherm) unter quantitativer Bildung von 35. 35 ist eine unter Feuchtigkeitsausschluß stabile farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 53°C bei o,2 Torr. Die vom TSIM abweichenden NMR-spektroskopischen Eigenschaften werden in Abschnitt 3.3 diskutiert. Mit diesem Agens wurde dann auch analog der Umsetzung von TSIM 23 mit 18 das Dimethyl-tert.-butyl-silylderivat 36 hergestellt und isoliert.



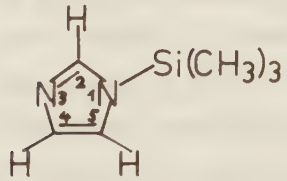
36

Entgegen den Erwartungen war 36 keineswegs gegen Hydrolyse unempfindlich, so daß sich auch hier wie bei 32 die gleichen Handhabungsschwierigkeiten ergaben. Aus diesem Grunde wurden dann auch für die Kreuzungsversuche die billigeren Derivate 32 und 33 verwendet.

3.3 Vergleich der ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Spektren von N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazol (35) und N-(Trimethylsilyl)-imidazol (23)

Frühere ^{13}C-, ^{1}H- und ^{15}N-NMR Studien[101-103] an 23 demon-

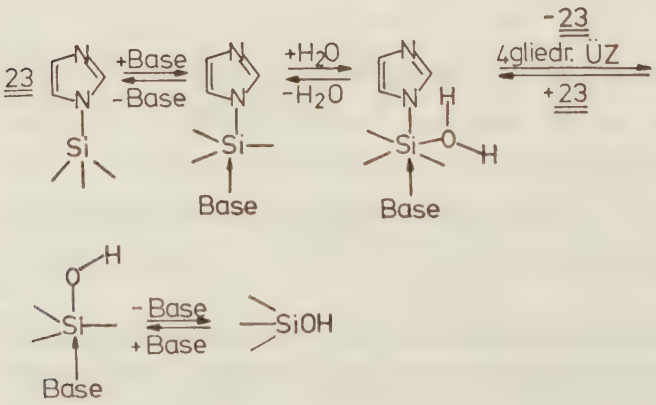
strierten die Äquivalenz der Kerne $C_{4,5}$, $H_{4,5}$ und $N_{1,3}$.



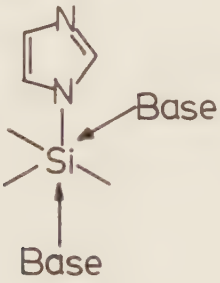
23

Dieser Befund wurde einer schnellen Wanderung der Trimethylsilyl-gruppe zugeschrieben. So konnte gezeigt werden[101], daß sich das ^{1}H-NMR-Spektrum von 23 im Bereich von -80°C bis +80°C nicht verändert, d.h. auch bei -80°C ist die Silylwanderung noch schnell genug, um eine Auflösung in die einzelnen Signale zu verhindern.

Dieser schnelle Austausch wurde von Janzen et al.[104] kürzlich auf einen durch Base katalysierten Hydrolyseprozeß mit intermolekularem Silyl-Austausch nach folgendem Schema zurückgeführt:



In Übereinstimmung mit diesen mechanistischen Vorstellungen konnte dann diese Arbeitsgruppe durch Zusatz einer Lewis-Base zu 23 den schnellen Silyl-Austausch verhindern, da die überschüssige Lewis-Base die Koordinationsstellen an Silizium anstelle des in katalytischen Mengen vorhandenen Wassers besetzt und damit die über einen viergliedrigen Übergangszustand durch Protonenübertragung verlaufende Entsilylierung verhindert. Auf diese Weise konnten ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Spektren im Gebiet des langsamen Austauschs erhalten werden. Vermessen wurde also wahrscheinlich das zweifach mit Base koordinierte 23.



Wird eine Methylgruppe von 23 wie in 35 durch eine tert.-Butylgruppe ersetzt, so wird offenbar durch die sterisch anspruchsvolle tert.-Butyl-gruppe die weitere Koordinierung am Silicium durch Base bzw. Wasser und damit die rasche Entsilylierung verhindert, so daß ohne weitere Zugabe von Lewis-Base und unter normalem Feuchtigkeitsausschluß bereits bei Raumtemperatur das ^{1}H-NMR bzw. ^{13}C-NMR-Spektrum von 35 im Gebiet des langsamen Austauschs erhalten wird. Abb. 1-4 geben diese Änderung in den NMR-Spektren durch Einführung der tert.-Butylgruppe wieder.

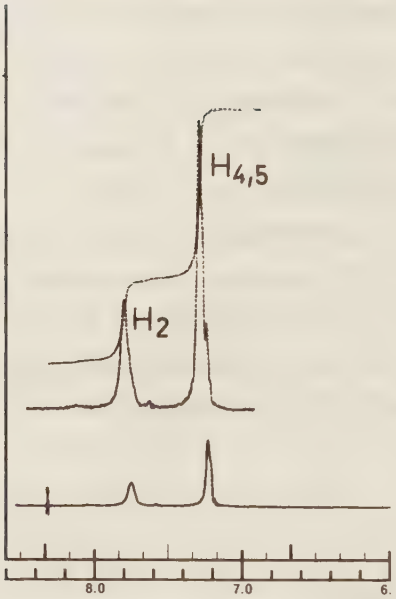


Abb. 1: ^{1}H-NMR von TSIM

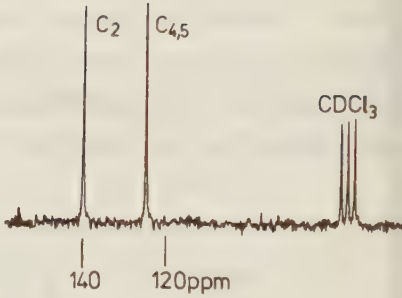


Abb. 2: ^{13}C-NMR von TSIM

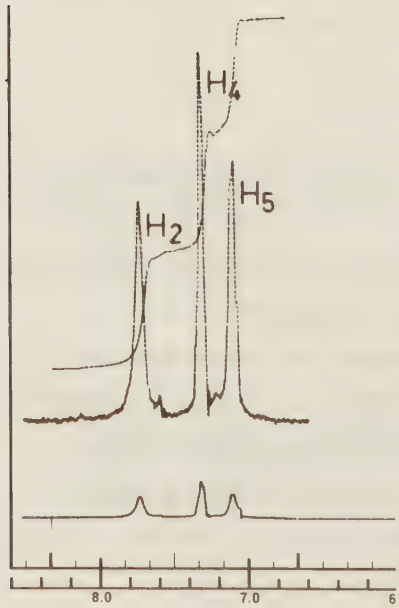


Abb. 3: ^{1}H-NMR von 35

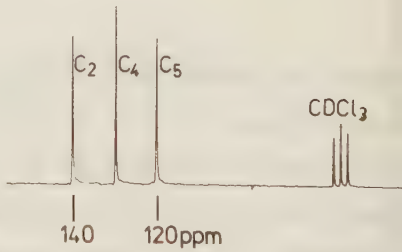
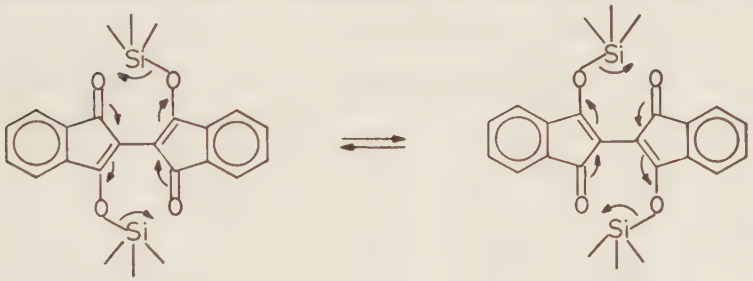


Abb. 4: ^{13}C-NMR von 35

4. ^{13}C-NMR-Spektroskopie der silylierten Ketoenole

4.1 Allgemeines

Da die erwarteten Valenzisomerisierungen entartet sind, ist ihr Nachweis mit klassischen chemischen Methoden nur über Merkierungsexperimente zu führen und damit aufwendig. Mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie sind jedoch im Gebiet des langsamen Austauschs verschiedene Absorptionen für die C=O und C=C Kohlenstoffatome zu erwarten. Im Gebiet des schnellen Austauschs (auf der NMR-Zeitskala) der Trimethyl-silylgruppen wie z.B.:



32 ⇌ 32'

sollten die Keto- und Enol-C-Atome äquilibrieren, d.h. nur noch ein Signal zeigen. Derartige Austauschvorgänge sind temperaturabhängig und würden über die Bestimmung der Koaleszenztemperatur eine Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ des Vorganges zulassen.

4.2 ^{13}C-NMR-Messungen im Gebiet des langsamen Austauschs

Die ^{13}C-NMR-Spektren der Bis-silylderivate der Substanzen 9, 1o, 12 und 13 wurden bereits früher[5o,66] aufgenommen und zugeordnet. Wegen der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit wurden 29, 32 und 36 als Schmelzen bei 1o6°C mit externem Lock aufgenommen. Als Referenzsignal diente externes Tetramethylsilan. Die Signale von 29 wurden analog den Ergebnissen von Höfle[9o] am Diacetylchinizarin zugeordnet. Da systematische Untersuchungen am Biinden-System 18 ausstehen, wurde eine Zuordnung in 36 versucht, die sich auf ^{13}C-Untersuchungen von Galasso und Mitarbeitern[1o1] am 1,3-Indandion, den Ergebnissen aus off-Resonanzmessungen und Analogieschlüssen zu vermessenen Silylketoenolen stützt. Die Zuordnung der C-Atome 4-9 ist wahrscheinlich, jedoch nicht bewiesen (z.B. durch Markierung).

Tabelle 2

^{13}C-chemische Verschiebungen (δ in ppm, δ_{TMS}=0ppm)

der silylierten Ketoenole

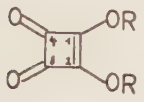
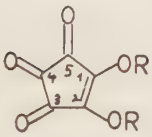
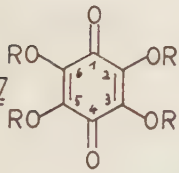
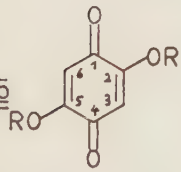
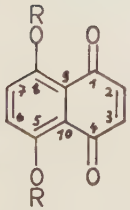
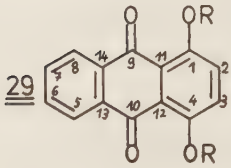
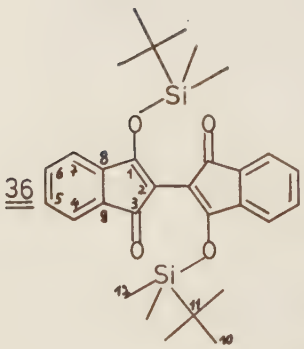
Verbindung	C-Atom	ppm(TMS)	Lösungsmittel
	1/2	186.9	$CHCl_3$
	3/4	193.7	
	R	-o.4	
20 	1/2	162.6	CCl_4
	3/5	181.4	
	4	188.4	
	R	1.o	
27 	1/4	181.9	$CDCl_3$
	2/3/5/6	138.8	
	R	o.9	
25 	1/4	184.3	$CDCl_3$
	2/5	156.9	
	3/6	112.7	
	R	1.7	
28 	1/4	184.5	$CDCl_3$
	2/3	138.6	
	5/8	15o.2	
	6/7	13o.o	
	9/1o	122.7	
	R	o.8	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung	C-Atom	ppm(TMS)	Lösungsmittel
 29	1/4	149.2	Schmelze 1o6°
	2/3	128.1	
	5/8	125.6	
	6/7	133.9	
	9/1o	181.1	
	11/12	124.o	
	13/14	132.1	
	R	o.3	
 36	1	191.5	Schmelze 1o6°
	2	1o8.1	
	3	171.7	
	4/7	117.7/12o.2	
	5/6	129.1/131.9	
	8/9	14o.9/132.3	
	1o	25.2	
	11	18.o	
	12	-4.4	

R = $Si(CH_3)_3$

* siehe Lit.[5o)]

** siehe Lit.[9o)]

4.3 Hochtemperatur ^{13}C-NMR-Messungen an 2o, 25, 29 und 36

In der Hoffnung, ebenso wie beim Quadratsäure-bis-(trimethyl=silyl)-ester (5) dynamische Effekte in den ^{13}C-NMR-Spektren nachweisen zu können, wurden von den oben genannten Substanzen Hochtemperatur-^{13}C-NMR-Spektren in Intervallen von 2o°C ab 1oo°C aufgenommen. Als Lösungsmittel diente bei 2o und 25 [D_5]-Nitrobenzol. 29 und 36 wurden wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit und um durch Anwesenheit der unsilylierten Verbindungen 15 bzw. 18 katalytisch induzierten Silylgruppenaustausch zu verhindern, als Schmelze spektroskopiert. Da sich der Kroknnsäure-bis-(trimethylsilyl)-ester 2o ebenso wie das Bis-silylderivat des 2,5-Dihydroxybenzochinons 25 bei etwa 14o°C zersetzt, wurden hier die Messungen abgebrochen. 29 und 36 sind thermisch wesentlich stabiler, so daß sie bis 19o°C vermessen werden konnten. Dynamische Effekte waren in keinem Falle nachzuweisen, es wurden stets die unveränderten Ausgangsspektren erhalten. Wenn also überhaupt Austauschvorgänge ablaufen, so sind sie nicht schnell genug, um sie NMR-spektroskopisch nachweisen zu können. Da keinerlei Anzeichen für Austauschvorgänge festgestellt werden können (z.B. Veränderung der Linienform der Signale der Austauschzentren), ist es sicherlich gerechtfertigt, die Koaleszenztemperatur um mindestens 6o°C höher als die höchste gemessene Temperatur anzusetzen. Bei bekannten Linienabständen $\Delta\nu$ der äquilibrierenden Zentren und der angenommenen unteren Grenze der Koaleszenztemperatur $T_c = T_{gemessen} + 6o^\circ$ läßt sich aus der umgeformten Eyring-Gleichung mit $\Delta G^{\neq} = 4.57 T_c (9.97 + \log \frac{Tc}{\Delta\nu})$ [cal/mol] die untere Grenze der freien Aktivierungsenergie

abschätzen. Tabelle 3 gibt die abgeschätzten Mindestwerte für $\Delta G^{\ddagger}$ wieder. Die tatsächlichen freien Aktivierungsenergien können wesentlich darüber liegen.

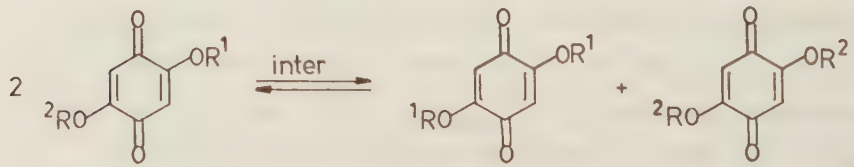
Tabelle 3

Verbindung	T_{gem} [°K]	$T_c = T_{gem} + 60°$ [°K]	$\Delta\nu$ [sec^{-1}]	$\Delta G^{\ddagger}$ [kcal/mol]
20	413	473	474	21.5
25	413	473	691	21.2
29	463	523	805	23.4
36	463	523	499.5	24.1

5. Kreuzungsversuche

Um die Möglichkeit langsamer (auf der NMR-Zeitskala) intermolekularer Austauschvorgänge, ähnlich wie sie beim Quadratsäure-bis-(trimethylsilyl)-ester nachgewiesen wurden[53], zu überprüfen, wurden Kreuzungsexperimente durchgeführt. Bei bifunktionellen Systemen wie 10, 12, 15 und 18 sind grundsätzlich zwei Wege möglich:

a) Einsatz einer verschieden substituierten Ausgangssubstanz z.B



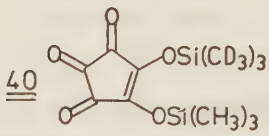
37 38 39

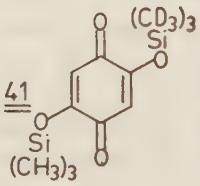
b) Einsatz von zwei verschiedenen, aber gleich substituierten Ausgangssubstanzen z.B.:

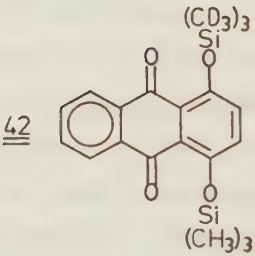
$$\underline{\underline{38}} + \underline{\underline{39}} \xrightleftharpoons{\text{inter}} 2 \times \underline{\underline{37}}$$

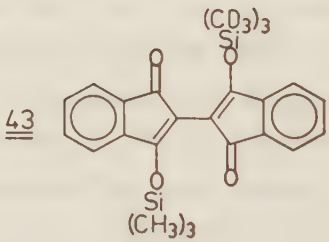
Da bei der Synthese von 2o, 25, 29 und 32 nie monosilylierte Produkte beobachtet wurden, diese also wahrscheinlich gar nicht beständig sind (Disproportionierung in unsilylierte und bis-silylierte Verbindung), schied Weg a) von vorneherein aus. Deshalb wurden die unter Abschnitt 3 beschriebenen $[D_{18}]$-Derivate 21, 26, 3o und 33 als Partner der bis-silylierten Verbindungen 2o, 25, 29 und 32 eingesetzt. Weil es sich bei den eingesetzten Kreuzungspartnern um isotope Verbindungen han=delt, sollten sie sich unter gleichen Bedingungen ähnlich verhalten, so daß einseitige Gleichgewichte ausgeschlossen sind. Die überaus große Hydrolyseempfindlichkeit aller Substanzen ließ eine Herstellung von 1:1 Mischungen durch Abwiegen der einzelnen Partner nicht zu. Deshalb wurden jeweils bei 2o°C gesättigte n-Hexanlösungen bereitet, aliquote Teile der Kreu=zungspartner vereinigt, eine halbe Stunde gerührt, das Lösungs=mittel i.Vak. abgezogen und der Rückstand massenspektroskopisch untersucht. Durch Vergleich mit den Massenspektren der reinen Verbindungen müssen in allen Fragmenten, die mehr als drei Methylgruppen enthalten, eventuell auftretende Kreuzungspro=dukte nachweisbar sein. Bezeichnet man die Masse des $[M]^{+\cdot}$-Peaks der bis-silylierten Verbindung mit x, so hat der $[M]^{+\cdot}$-Peak des $[D_{18}]$-Derivats die Masse x+18 und des Kreu=

zungsprodukts x+9. Das erste Fragment von Trimethylsilyl- bzw. $[D_9]$-Trimethylsilylderivaten bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung ist das $[M-CH_3$ bzw. $CD_3]^+$-Ion. Nach obenstehender Definition sind die m/e-Ionen mit den Massen x+9, x-9 und x-6 sichere Anzeichen für das Vorhandensein gekreuzter Produkte. Diese Ionen werden in allen vier Kreuzungsexperimenten gefunden, d.h. das Vorliegen der Kreuzungsprodukte 40, 41, 42 und 43





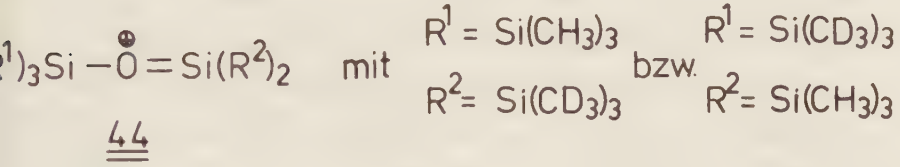




belegt eindeutig einen intermolekularen Austausch der Silylgruppen unter den gewählten Versuchsbedingungen.

Über die Produktverteilung durch Intensitätsvergleiche der x, x+9 und x+18 Peaks kann nichts ausgesagt werden, da $m/e = [x]^{+\cdot}$ und $m/e = [x+18-18]^{+\cdot} = [x]^{+\cdot}$ zusammenfallen und niedermolekulare Fragmente mit mehr als drei Trimethylsilyl-

ruppen außer bei 4o nur mit geringer Intensität auftauchen. er massenspektroskopische Abbau von 4o kann offenbar nach wei Wegen erfolgen. Die durch Entcarbonylierung entstehenden ragmente m/e = $[x-28]^{+\cdot}$ stehen in Einklang mit Untersuchungen n monocyclischen Polycarbonylverbindungen[106], andererseits euten die Fragmente m/e = 153, 156 des Disilyloxoniumions 44



44

uf eine mit Untersuchungen von Schwarz[107] am Diphenyl-1,2-is-(trimethylsilyloxy)-ethan in Einklang stehende syn-Elimi= ierung aus dem x-9 bzw. x-6 Fragment hin. Die geringere ntensität von 44 im Vergleich zu den $[x-(28)_n]^{+\cdot}$ Bruckstücken it n=1,2,3 läßt den Weg der Entcarbonylierung als günstiger rscheinen. Eine statistische Produktverteilung von 1:2:1 ann bei 4o nicht nachgewiesen werden. Dies ist wegen der im ergleich zum Quadratsäure-bis-(trimethylsilyl)-ester geringeren ustauschgeschwindigkeit (^{13}C-NMR-Untersuchungen) auch nicht u erwarten.

. Diskussion der intermolekularen Silylgruppenübertragung (Transsilylierung)

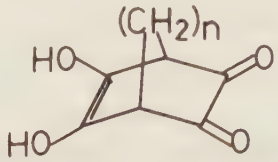
it den Substanzen 2o, 25, 29 und 32 wurden Verbindungen ge= estet, die formal zwei Ketoenolstrukturelemente aufweisen und ei intramolekularer Silylgruppenwanderung fünf- (1o und 25),

sechs- (29) und siebengliedrige (32) Übergangszustände durchlaufen müßten. Kreuzungsversuche mit den entsprechenden $[D_{18}]$-Derivaten belegen eindeutig einen intermolekularen Silylgruppenaustausch. Transsilylierungen verlaufen, wie unter Abschnitt 1 schon erwähnt, bevorzugt an trans-ß-Ketoenolsilyläthern unter Umkehr der Konfiguration am Si-Atom ab[35]. Obwohl stereochemische Untersuchungen nicht durchgeführt wurden, könnte auch in den untersuchten Substanzen die Transsilylierung unter Umkehr der Konfiguration nach einem S_N2 - Si - Mechanismus über einen trigonalen bipyramidalen Übergangszustand ablaufen. Dies würde in Einklang mit der allgemeinen Beobachtung stehen, daß Silylether von Substanzen die negative Ladung gut stabilisieren können, d.h. deren konjugierte Säuren einen pKs-Wert von 6 oder weniger haben, mit Nucleophilen nach S_N2 - Si unter Umkehr der Konfiguration reagieren[108]. Möglicherweise ist dies der Grund für das unterschiedliche Verhalten der cis-Form der Acetylacetonsilyläther im Vergleich zu den untersuchten Verbindungen, die zumindest in 29 die gleichen sterischen Voraussetzungen haben, hier jedoch negative Partialladung in einem polaren Übergangszustand besser stabilisieren können. Der Grund, warum der Silylgruppenaustausch beim Quadratsäuregerüst besonders schnell ist relativ zu den anderen Systemen, ist nicht völlig klar. Nimmt man jedoch einen Austauschmechanismus wie auf S. 11 skizziert, so wird klar, daß das Quadratsäuresystem eine Sonderstellung einnimmt. Das formulierte Kation bzw. Anion (vgl. S. 11) ist hier besser stabilisiert als bei anderen Systemen.

7. Versuche zur Darstellung neuer potentiell umlagerungsfähiger Bis-homo-Quadratsäuresysteme

7.1 Allgemeines

Da von den bisher untersuchten Systemen nur am Quadratsäure-bis (trimethylsilyl)-ester 5 dynamische Austauschprozesse ^{13}C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten[53], die zwar intermolekular und nicht intramolekular (dyotrop Typ II) ablaufen, schien es zweckmäßig, modifizierte Quadratsäuresysteme zu untersuchen. Abwandlungen der stationären Atome führten ebensowenig zum Erfolg wie der Einsatz anderer wanderungsfreudiger Gruppen (z.B. Acetyl)[53]. Eine weitere Möglichkeit zur Abwandlung dieses Systems, das als Dianion aromatische Eigenschaften zeigt[109], bietet das Konzept der "Homo-aromatizität"[110]. Aus Symmetriegründen ist die Einführung von zwei CH-Gruppen zu fordern, was zu Bis-homo-Verbindungen der Quadratsäure mit der allgemeinen Struktur 45 führt.

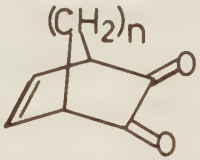


45

Die monocyclische Bis-homo-quadratsäure 46 mit n = 0 ist instabil und nur in Form ihres aromatischen Tautomeren dem 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol (47) bekannt.

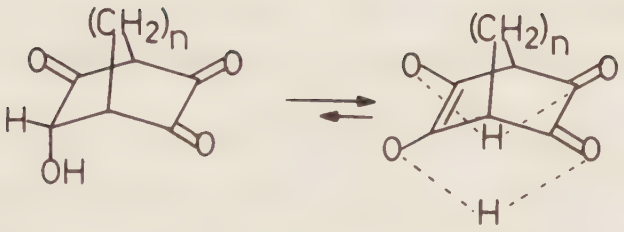
46 ⇌ 47

Um das System 46 in der Struktur 46 zu fixieren, bietet sich eine 3,6-Überbrückung mit n = 1,2... an. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an strukturell sehr ähnlichen bicyclischen α-Diketonen 48 mit n = 1 und 2



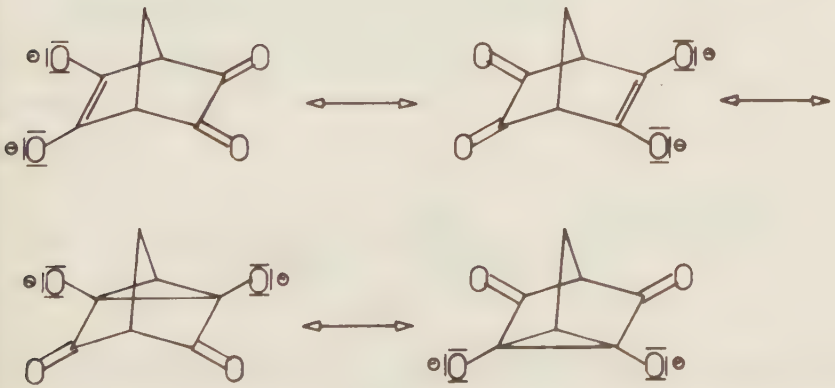
48

deuten auf eine starke homokonjugative Wechselwirkung mit induktivem Anteil zwischen π und C_2O_2-Teil hin[111]. Darüberhinaus besteht in den Bis-homo-Quadratsäuresystemen 45 die Möglichkeit zur zusätzlichen Stabilisierung durch intra- oder auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Derartige Stabilisierungsmöglichkeiten sollten sich in der Bevorzugung der Endiolform 50 gegenüber der tautomeren α-Hydroxy-Ketonstruktur 49 äußern.



49 50

Dies wäre dann auch ein Anzeichen für mögliche intramolekulare Wanderungen von Silylgruppen. Von besonderem Interesse sind auch Dianionen von 45, die sich - ähnlich wie das Quadratsäuredianion durch Konjugation - durch Homokonjugation stabilisieren könnten und damit homoaromatische Eigenschaften zeigen sollten.



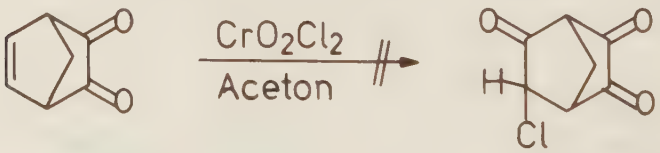
Die Synthese von Bis-homo-Quadratsäuresystemen 45 ist zweifellos problematisch, wie eine rein formale Betrachtung der vorkommenden Strukturelemente zeigt:

a) es handelt sich um einen relativ gespannten Bicyclus mit
b) einer reaktiven 1,2-Diketoeinheit und
c) einer Endiol-Einheit, die nach Euler[112] einem Bis-homo-aci-Redukton entspricht und damit gegenüber Oxidationsmitteln empfindlich sein sollte.

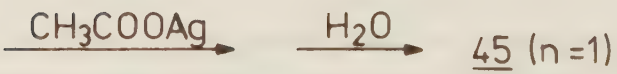
Um 45 zu synthetisieren, sind grundsätzlich zwei Wege denkbar:

1) Oxidationen am Bicyclus
2) Aufbau des bicyclischen Systems über entsprechend funktionalisierte Teilstrukturen.

Erste Versuche, 45 ausgehend vom Bicyclo [2.2.1] hepten-2,3-dion (51) durch direkte Oxidation mit Chromylchlorid zu erhalten, scheiterten schon an der ersten Stufe[50].



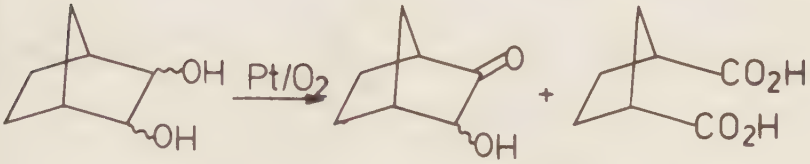
51 52



45 (n = 1)

Offensichtlich liegt das Problem darin, andere Funktionen in Anwesenheit einer 1,2-Dicarbonyleinheit zu oxidieren, da auch

bei der katalytischen Oxidation mit Platin/Sauerstoff von Bicyclo [2.2.1] heptandiol-2,3 (53) immer nur das Acyloin 54 oder aber die durch oxidative Spaltung der 2,3-Kohlenstoff=bindung entstandene Dicarbonsäure 55 erhalten wurde[113].

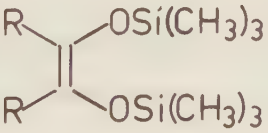


53 54 55

Dies zeigt, daß hier die oxidative Spaltung der 1,2-Diketone wesentlich schneller als alle anderen Oxidationen abläuft. Aus diesen Gründen wurde Weg 2 verfolgt.

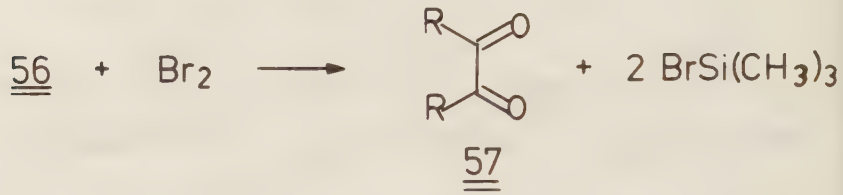
7.2 Versuch zur Darstellung des 2,3,5,6-Tetratrimethylsilyloxy-bicyclo [2.2.1] hepta-2,5-dien (58)

Die entscheidenden Strukturelemente von 45, Endiol und 1,2-Diketon, sind aus den cis-Bis-trimethylsilyl-enolethern 56 ableitbar.



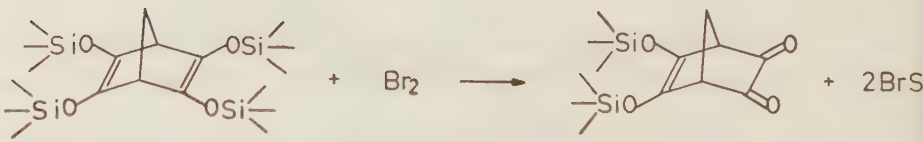
56

Zum einen liegt hier die Endiol-Einheit als geschützter Silyl=ether vor, zum anderen können 1,2-Bis-silyloxy-alkene wie 56 durch milde Oxidation mit Brom in die entsprechenden 1,2-Diketon 57 übergeführt werden[114].



57

Bei enolisierbaren 1,2-Diketonen bilden α,α'-Dibrom-1,2-diketone das Hauptprodukt[114], bei nicht enolisierbaren 1,2-Diketonen ist das nicht weiter halogenierte 1,2-Diketon Hauptprodukt[114-116]. Aus den oben genannten Gründen wäre das Tetrasilyloxynorbornadien 58 eine günstige Vorstufe auf dem Weg zu 45, da durch Bromierung einer Endiolsilylether-Einheit direkt das Bis-trimethylsilyl-Derivat 59 der Bis-homo-quadrat=säure 45 mit n = 1 erhalten würde, dessen Desilylierung zur freien Säure 45 keine Schwierigkeit bereiten sollte.



58 59

Bis-silyloxy-alkene 56 sind nach der von Rühlmann[117] verbesserten Acyloinkondensation gut zugänglich. Cyclische Bis-silyloxy-alkene werden aus Dicarbonsäureestern gewonnen, für bicyclische Systeme benötigt man deshalb Tetracarbonsäureester. Der geeignete Tetracarbonsäureester zum Aufbau von 58 ist der Propan-1,1,3,3-tetracarbonsäuretetraethylester (60),

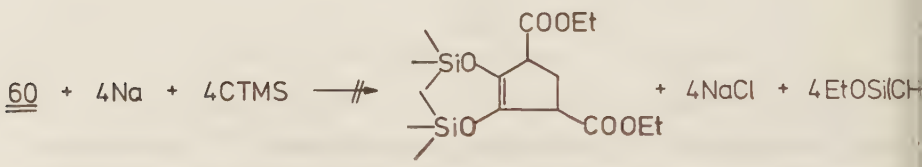
60

der durch reduktive Cyclisierung nach Rühlmann[118] unter zweifacher Fünfringbildung in das gewünschte 58 übergehen sollte. 60 wurde nach Vorschrift[119] hergestellt, mit acht Äquivalenten dispergiertem Natrium und acht Äquivalenten CTMS in Xylol umgesetzt.

Bei einer Temperatur von 60°C nach Zugabe von wenig 60 springt die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung an. Der Versuch, das Reaktionsgemisch destillativ nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile aufzuarbeiten, lieferte ein bei Raumtemperatur hoch-viskoses Öl, das auch nicht im Ölpumpenvakuum destilliert werden konnte. Da keine monomeren Reaktionsprodukte isoliert wurden, muß ein intermolekularer Verlauf der Kondensation angenommen werden, der zu polymeren Produkten führt.

$$\underline{\underline{60}} + 8Na + 8CTMS \longrightarrow\!\!\!\!\!\!/\;\; \underline{\underline{58}} + 8NaCl + 4EtOSi(CH_3)_3$$

Auch Reaktionsläufe in größerer Verdünnung konnten die unerwünschte intermolekulare Reaktion nicht unterdrücken. Versuche, die Kondensation zweistufig durchzuführen, d.h. die beiden Fünfringe in $\underline{\underline{58}}$ nacheinander aufzubauen,



scheiterten ebenfalls. Neben polymeren Produkten wurde Ausgangssubstanz $\underline{\underline{60}}$ zurückerhalten. Da Acyloin-Kondensationen nach Rühlmann zum Aufbau von [2.2.1] -Bicyclen prinzipiell geeignet sind, wie die Umsetzung des Dicarbonsäureesters $\underline{\underline{62}}$ mit Natrium und CTMS zeigt[120],

$\underline{\underline{62}}$ $\underline{\underline{63}}$

muß die Bevorzugung des intermolekularen Weges durch die zusätzlichen zwei Esterfunktionen in 60 bedingt sein. Durch den heterogenen Reaktionsablauf ist zudem die Variation der Reaktionsführung begrenzt, so daß dieser Weg nicht mehr weiter beschritten wurde.

7.3 Synthese von Bis-trimethylsilyloxy-cycloalkenen durch [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen mit Dienophilen

7.3.1 Vorbemerkung

Wie unter 7.2 gezeigt, wurden Bis-trimethylsilyloxy-alkene bislang durch Acyloinkondensation nach Rühlmann hergestellt. Ein anderer, bisher noch nicht beschriebener Weg führt über den Umsatz von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen 64 mit Dienophilen nach dem untenstehenden allgemeinen Reaktionsschema.

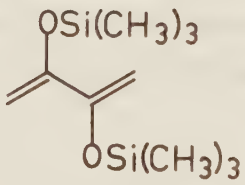
64

Die breite Variationsmöglichkeit der Dienophile sowie die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten[117,121] der resultierenden Silylenolether würden bei genügender Reaktionsfähigkeit der Diene 64 neue Wege zu funktionalisierten mono- bzw. bicyclischen Systemen bieten. Da die Trimethylsilyloxygruppe als elektronenliefernder Substituent angesehen werden kann, ist eine im Vergleich zu alkylsubstituierten Dienen erhöhte Reaktivität

gegenüber elektronenarmen Dienophilen zu erwarten. Diese Vermutung wird durch die umfangreiche synthetische Anwendung des 1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadiens (Danishefsky-Dien) gestützt.[122] Zugleich zeigen diese und weitere Arbeiten[123] den Nutzen und das steigende Interesse am Einsatz funktionalisierter Diene in der Diels-Alder-Reaktion.

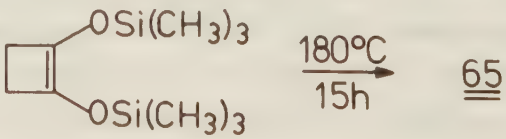
7.3.2 Synthese von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen (64)

Der einfachste Vertreter dieser Bis-O-funktionalisierten Diene ist das 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (65).



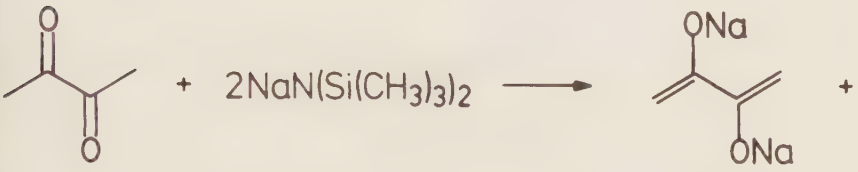
65

Es wird durch thermische, conrotatorische Ringöffnung[124] des von Rühlmann[125] bzw. Bloomfield[126] synthetisierten 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)cyclobutens (66) mit einer Halbwertszeit von 9o min bei 18o°C erhalten.[127]

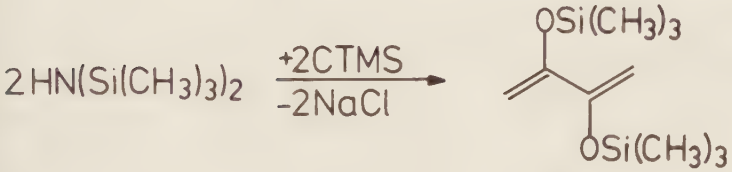


66

Die direkte Synthese durch doppelte Anionisierung des Butandions-2,3 (Diacetyl) (67) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (68) und anschließender Silylierung des Diendiolats 69 mit CTMS in Ether bei -40°C wurde analog der Darstellung von 4,5-bis (trimethylsilyloxy)octadien-3,5[117] versucht.



67 68 69

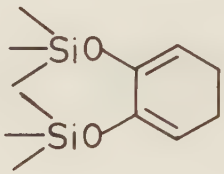


65

Bei der Destillation der Reaktionslösung nach Abtrennung der festen Bestandteile wurden jedoch nur 20% 65 erhalten. Der Weg über die thermische Ringöffnung des Cyclobutens 66 ist also vorzuziehen.

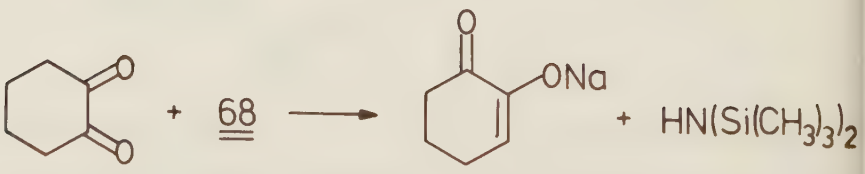
Setzt man dagegen Cyclohexandion-1,2 (70) wie oben mit 68 als Base bei -30°C in Ether um und quencht das cyclische Diendiolat 71 mit CTMS, so wird bei der destillativen Aufarbeitung eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (0,2 Torr/61-63°C)

erhalten. Das ^{13}C-NMR-Spektrum (vier Absorptionen) läßt auf ein symmetrisch substituiertes Dien schließen. Elementaranalyse und andere spektroskopische Daten (IR, MS, ^{1}H-NMR) stehen mit der erwarteten Struktur des 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadiens (72) in Einklang.



72

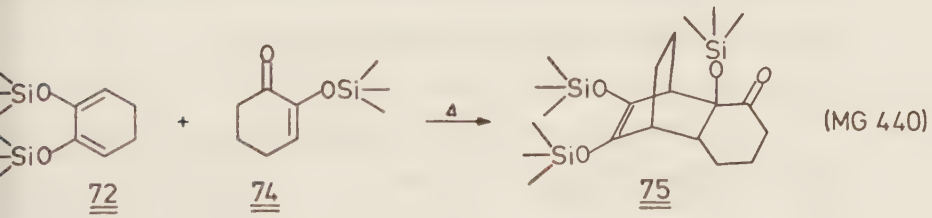
Optimierungsversuche, in denen die Konzentration des zuerst entstehenden Enolats 73



70 73

durch Zugabe einer ätherischen Lösung von 70 zur Lösung von 68 in Äther gering gehalten wurde, um eventuell ablaufende Additionsreaktionen auszuschalten, führten ebensowenig zu einer Ausbeuteverbesserung wie die Variation anderer Parameter (Dichlormethan als Lösungsmittel, Zutropfgeschwindigkeit der

Base bzw. des Dions). Bei höheren Reaktionstemperaturen (> -1o°C) wird die Ausbeute an 72 jedoch merklich verringert. ^{1}H-NMR-Untersuchungen des Rohprodukts vor der Destillation zeigen jedoch einen wesentlich höheren Gehalt von 72 (~65%) an. Dieser Ausbeuteverlust kann nicht durch Destillationsverluste erklärt werden. Wie massenspektrometrische Untersuchungen des Destillationsrückstandes zeigen, besteht dieser im wesentlichen aus einer Substanz mit dem Molekulargewicht 44o. Da die Cyclo=addition von 72 mit dem Monosilylether 74 zu einem Tricyclus 75 mit dem Molekulargewicht 44o führt, wird eine derartige Cycloaddition während der Destillation angenommen, wenn auch der Tricyclus 75 nie rein isoliert werden konnte.

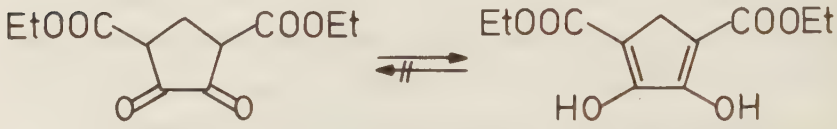


72 + 74 → 75 (MG 440)

Um die Ausbeute von 72 zu erhöhen, müßte also die Bildung von 74 erniedrigt, d.h. ein Überschuß an Base 68 eingesetzt werden. Versuche in dieser Richtung wurden noch nicht durchgeführt.

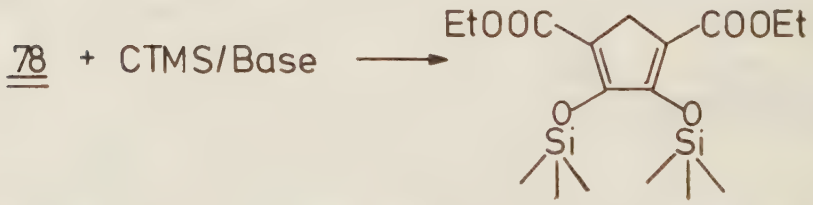
Ausgangsprodukt zur Herstellung des dritten Gliedes der 2,3-Bis-silyloxy-1,3-alkadiene der allgemeinen Struktur 64 mit n = 1 ist das Cyclopentadion-1,2 (76). Der von Hesse[128] beschriebene Syntheseweg zu 76 über die Dieckmann-Kondensation von Glutarester und Oxalester mit Natriumethylat zum Cyclopentan=

dion-1,2-dicarbonsäure-3,5-diethylester (77) und dessen anschließender Decarboxylierung mit Schwefelsäure liefert zwar 76, jedoch nie in der von den Autoren angegebenen Ausbeute. Der als Zwischenprodukt isolierte Ester 77 liegt nach NMR-Untersuchungen nicht als Dion[128,129], sondern als Diendiol 78 vor.



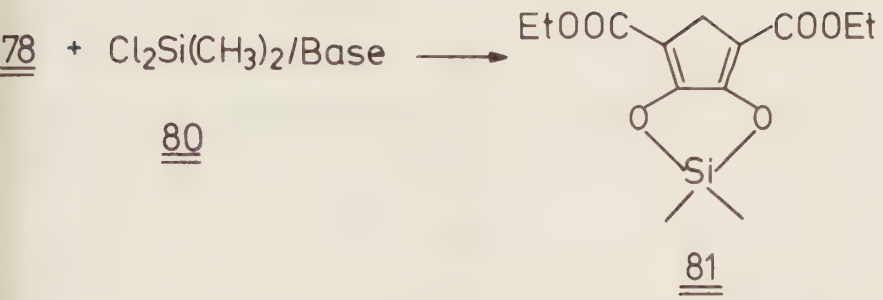
77 78

Setzt man 78 mit CTMS/Base um, so bildet sich in glatter Reaktion der entsprechende Disilylether 79.



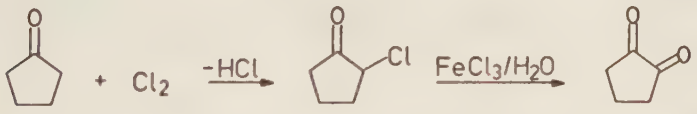
79

Bei der Reaktion von 78 mit Dichlordimethylsilan (8o) werden farblose Kristalle erhalten, denen die cyclische Dioxydimethysilan-Struktur 81 zukommt.



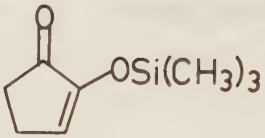
Die Reaktionen mit Chlorsilanen beweisen ebenso wie die spektroskopischen Daten, daß das vermeintliche Dion 77, wahrscheinlich aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften der beiden α-ständigen Estergruppen, als Diendiol 78 vorliegt.

Oxidation von 2-Chlor-cyclopentanon (82) mit Eisen-III-chlorid nach Inhoffen[130] liefert auf einfache Weise das gewünschte 76. 82 wurde durch Chlorierung von Cyclopentanon 83 erhalten[131].



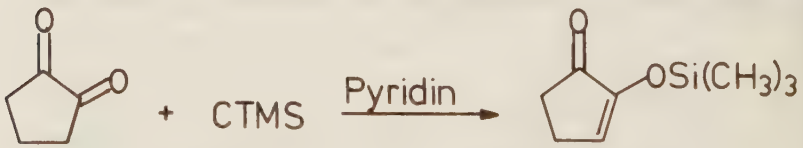
Erste Versuche, das 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84) analog zu 72 herzustellen, zeigten, daß sich 84 bildet (je ein Triplett im olefinischen - bzw. aliphatischen Bereich gleicher Intensität im ^{1}H-NMR), daß daneben aber noch erhebliche

Mengen des monosilylierten Produkts 85 vorliegen.



85

Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches über eine Spaltrohr=kolonne lieferte über einen Siedebereich von 4o-55°C bei 0,2 Torr nur Fraktionen mit jeweils verschiedenen Anteilen von 84 und 85, jedoch nie reine Produkte. Da das Cyclopentandion-1,2 (76) weitgehend in der Monoenolform vorliegt, wurde, um teures Silylamid 68 einzusparen, eine herkömmliche Silylierung mit CTMS/Base in Benzol versucht.

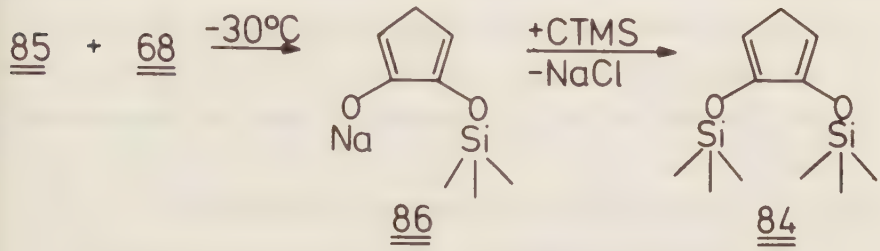


76 85

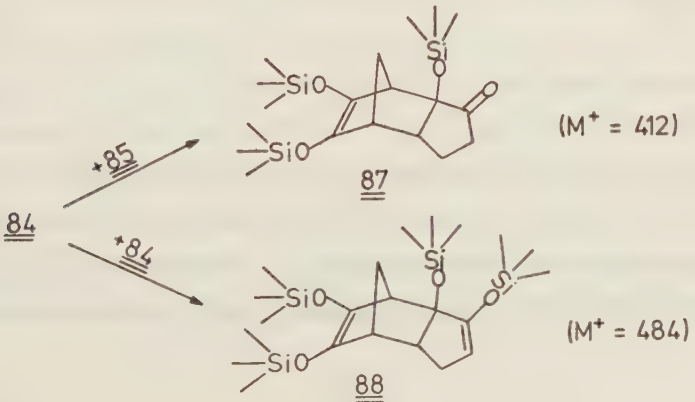
84 entstand nicht (geringere Acidität des zweiten α-ständigen Protons), jedoch erhält man auf diese Weise 85 als farblose Flüssigkeit (45°C, 0,2 Torr) in 88% Ausbeute.

Die zweite Deprotonierung von 85 gelingt mit der starken Base

68. Das dabei entstehende Enolat 86 wird analog der Darstellung von 72 mit CTMS abgefangen.

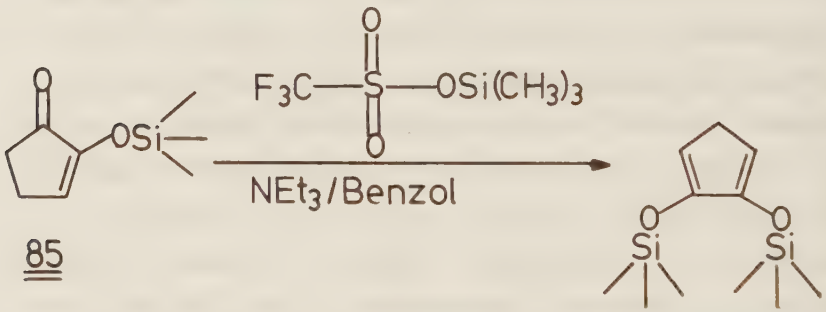


84 wird aus der Reaktionslösung nach Abtrennung der festen Bestandteile durch Vakuumdestillation (0,7 Torr, 52°C) als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit in 2o% Ausbeute erhalten. Wie eine ^{1}H-NMR-Untersuchung des Rohprodukts vor der Destillation zeigt, hatte sich 84 jedoch zu etwa 5o% gebildet. Ebenso wie bei der Isolierung von 72 müssen während der Destillation Cycloadditionen von 84 mit vorhandenen Dienophilen ablaufen. Als Dienophile agieren hier 85 und 84 selbst (Dimerisierung), wie massenspektrometrische Untersuchungen des Destillationsrückstandes zeigen.



Für die Dimerisierung spricht auch der erhebliche Substanzverlust bei der wiederholten zu Reinigungszwecken durchgeführten Destillation von 84.

Im Laufe dieser Arbeit wurde von Simchen und Mitarbeitern[132] ein neues, überaus starkes, jedoch sehr teures Silylierungsmittel gefunden. Mit dem von dieser Arbeitsgruppe entwickelten Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester (89) wurden 65 und 72 in guten Ausbeuten (69 bzw. 68%) erhalten[132]. Setzt man den Monosilylether 85 mit 89 nach der beschriebenen Standardmethode um, so gewinnt man 84 in 67% Ausbeute.



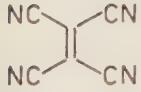
85 84

Obwohl diese Silylierung mit wesentlich besseren Ausbeuten abläuft, zeigt sie einen Nachteil: aus nicht geklärten Gründen polymerisiert manchmal das durch Destillation gewonnene 84 nach mehreren Tagen auch unter Aufbewahrung bei -18°C. Da dies bei dem nach unserer Methode hergestellten 84 nie beobachtet wurde, wird eine durch Spuren von Trifluormethansulfonsäure bedingte saure Katalyse angenommen. 72 wurde kürzlich[133] auch durch Monosilylierung des Cyclohexandions 70, anschließende

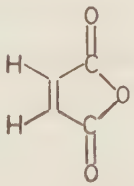
Umsetzung mit Lithium-diisopropylamid und Silylierung mit CTMS, ähnlich unserem Vorgehen bei der Synthese von 84, hergestellt. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen gelang es den Autoren nicht, 72 direkt aus 7o durch Einsatz von zwei Mol Base herzustellen. Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (68) als Base wurde jedoch nicht getestet.

7.3.3 [4+2] -Cycloaddition von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (65) mit elektronenarmen Dienophilen

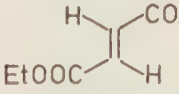
Um das allgemeine Verhalten von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen 64 gegenüber Dienophilen zu testen, wurde das besonders leicht zugängliche 65 eingesetzt. Als Reaktionspartner wurden die elektronenarmen Dienophile[134] 9o-93 ausgewählt, die sich mit den nach der "Alder-Regel"[135] elektronenreichen Bis-silyloxy-alkadienen gut umsetzen sollten.



90



91

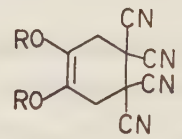
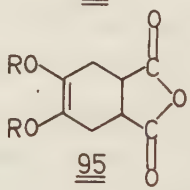
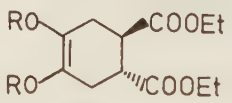
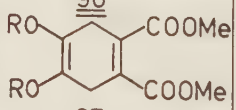


92

93

Aufgrund der C_{2v}-Symmetrie der eingesetzten Reaktionspartner treten bei den Produkten keine Stereoisomeren auf, d.h. Trennungs- und Identifizierungsprobleme entfallen. Die Dienophile 9o und 91 wurden in benzolischer Lösung mit 65 umgesetzt, die flüssigen Dienophile 92 und 93 dagegen ohne Lösungsmittel

mit 65 zur Reaktion gebracht. Das über das Cyclobuten 66 herge= stellte 65 wurde nicht weiter gereinigt, so daß sich die in Tabelle 3 angegebenen Ausbeuten auf verwendetes 66 beziehen. Die Reaktionsbedingungen sind nicht optimiert.

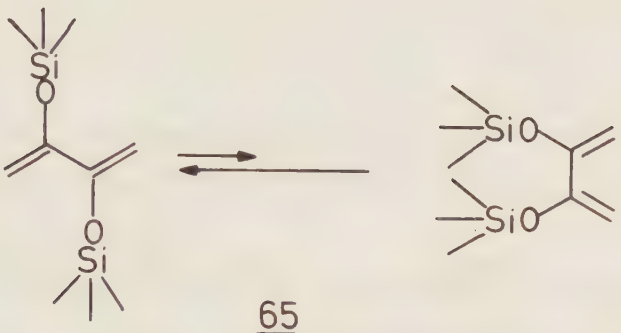
Dienophil	Produkt	Lgm.	Reaktionsbedingungen T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
90	 94	Benzol	25	0.5	55
91	 95	Benzol	80	10	43
92	 96	—	110	24	40
93	 97	—	90	12	66

R = $Si(CH_3)_3$

Tab. 3: Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (65) mit den Dienophilen 90-93

Das Bemerkenswerte an diesen Reaktionen ist die relativ hohe Reaktivität von 65 trotz der sterisch anspruchsvollen Tri= methylsilylgruppen. Im Gegensatz zum 2,3-Di-tert.-butyl-1,3-butadien, das gegenüber Dienophilen keine Reaktivität zeigt[136]

muß 65 wenigstens teilweise in der reaktiven cis-Form vorliegen:

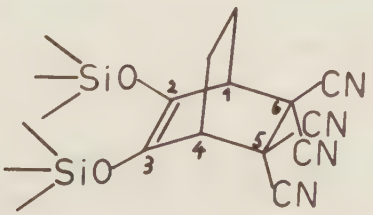


65

Die erhöhte Ausbeute bei der Reaktion von 65 mit 93 gegenüber den anderen Dienophilen könnte jedoch ein Hinweis für den sterischen Einfluß der Trimethylsilylgruppen sein, da hier der Übergangszustand am wenigsten gehindert sein sollte.

7.3.4 [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (72) mit den Dienophilen 9o-93

Nachdem an 65 die Reaktionsbereitschaft zu Cycloadditionen nachgewiesen war, wurde das Bis-silyloxy-cyclohexadien 72 mit den gleichen Dienophilen umgesetzt. Im Hinblick auf die Synthese der Bis-homo-quadratsäure 45 mit n = 2 ist die Umsetzung mit Tetracyanäthylen 9o besonders interessant, da das zu erwartende Cycloaddukt 98

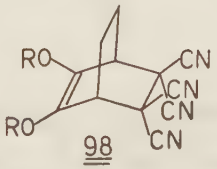
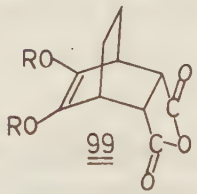
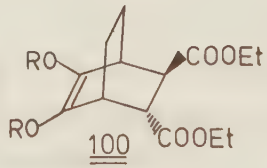
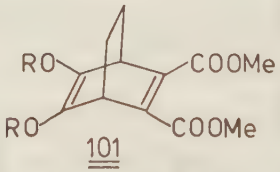


98

schon zwei wesentliche Merkmale des Bis-homo-quadratsäuregerüsts besitzt:

Einmal den silylierten Endiolteil an C-2 und C-3, zum anderen liegen die C-Atome 5 und 6 nach der Klassifikation von Soloveichi und Krakauer[137] in einer Oxidationsform vor, die dem Dicarbonylteil des Bis-homo-quadratsäuregerüsts äquivalent ist.

In Tabelle 4 sind die durchgeführten Reaktionen zusammengefaßt.

Dienophil	Produkt	Reaktionsbedingungen Lgm.	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
90	 98	Benzol	25	0	65
91	 99	Benzol	80	2	70.6
92	 100	——	90	8	64.3
93	 101	——	90	4	86

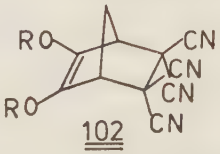
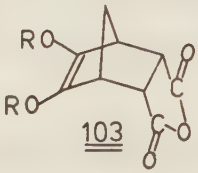
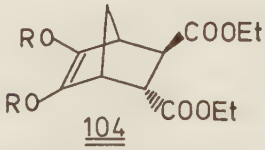
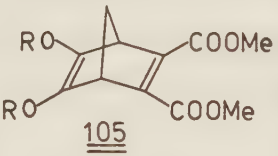
R = $Si(CH_3)_3$

Tab. 4: Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (72) mit den Dienophilen 90-93

Die Cycloaddukte 1oo und 1o1 wurden direkt aus der Reaktionsmischung durch Kugelrohrdestillation i.Vak. erhalten. 98 und 99 fallen nach einem Lösungsmittelwechsel zu n-Hexan als farblose Kristalle an. Die spektroskopischen Daten sowie Elementaranalysen stimmen mit den 1:1 Addukten überein. Wie ^{13}C-NMR-Messungen zeigen, wird von 99 nur ein Stereoisomeres isoliert, dem der "endo"-Regel folgend die Struktur 99 zugeschrieben wird.

7.3.5 [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84) mit den Dienophilen 9o-93

Ebenso wie Cyclopentadien zeigt auch das Bis-silyloxy-derivat 84 eine im Vergleich zu anderen Dienen erhöhte Reaktionsbereitschaft gegenüber elektronenarmen Dienophilen. So reagiert 84 mit allen vier eingesetzten Dienophilen 9o-93 schon bei Raumtemperatur innerhalb von 3o min zu den entsprechenden 1:1 Addukten, die in Tabelle 5 aufgeführt sind.

Dienophil	Produkt	Reaktionsbedingungen Lgm.	T[°C]	t[h]	Ausbeute[%]
9o	 102	Benzol	25	0	78
91	 103	Benzol	25	0.5	85.7
92	 104		25	0.5	87
93	 105	Benzol	25	0.5	83

R = $Si(CH_3)_3$

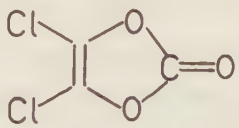
Tab. 5: Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84) mit den Dienophilen 9o-93

Wie bei den Cycloadditionsreaktionen von 72 wurden hier die Cycloaddukte durch Kugelrohrdestillation i.Vak. (1o3-1o5) bzw. nach einem Lösungsmittelwechsel aus n-Hexan erhalten 1o2. Zwei verschiedene Carbonylabsorptionen im ^{13}C-NMR-Spektrum von 1o3 deuten auf ein exo/endo-Gemisch hin. Ob das exo-Addukt direkt oder erst in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion während der Destillation entstand (13o°C), kann nicht

entschieden werden, da das Rohprodukt der Cycloaddition von 84 mit 91 nicht untersucht wurde. Die spektroskopischen Daten der anderen Addukte stehen ebenso wie die Analysenwerte mit den angenommenen Strukturen in Einklang.

7.4 Umsetzung von Dichlorvinylencarbonat 106 mit den 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen (65, 72 und 84)

Das von Scharf und Mitarbeitern[138] synthetisierte Dichlorvinylencarbonat 106

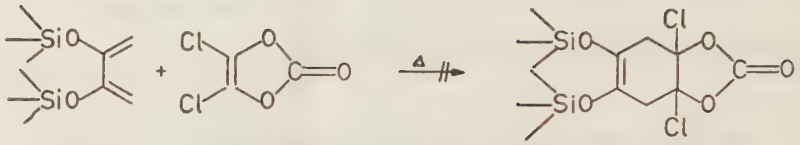


106

stellt ein neues Cyclophil dar, das bei thermischen Cycloadditionsreaktionen Addukte mit dem Oxidationsmuster von α-Diketonen ergibt. Die α-Diketone können durch einfache Solvolyse der Cycloaddukte freigesetzt werden[138-141]. 106 ist somit ein idealer Reaktionspartner für die Synthese von Bis-homo-quadratsäuresystemen 45, da in den Cycloaddukten mit den Bis(trimethylsilyloxy)alkadienen 64 alle entscheidenden Kohlenstoffatome die richtige Oxidationsstufe aufweisen. Durch Hydrolyse sollten die Cycloaddukte in die freien Bis-homo-quadratsäuren 45 übergehen.

Erste Versuche zur Cycloaddition mit 106 (DCVC) wurden mit

65 gemacht.

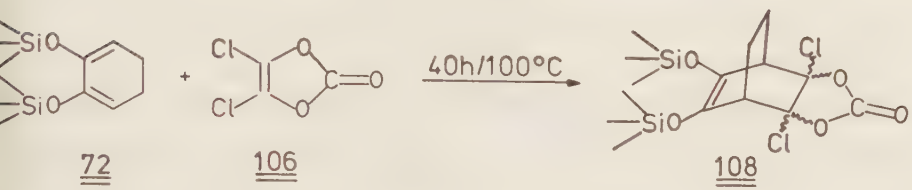


65 106 107

Der Bicyclus 107 wurde nicht erhalten, da selbst bei einer Reaktionsdauer von 140 h bei 100°C 65 fast unverändert im ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Die Reaktionsträgheit von 106 gegenüber einem elektronenreichen Dien wie 65 ist zwar überraschend, jedoch zeigen vergleichende Studien der dienophilen Aktivitäten von Dichlorvinylencarbonat 106 und Maleinsäureanhydrid 91[142], daß 106 eine wesentlich geringere Dienophilie zeigt als 91. Zudem scheinen die räumlich anspruchsvollen Trimethylsilylreste eine Rolle zu spielen, da 106 mit 2,3-Dimethylbutadien immerhin zu 15% das entsprechende Cycloaddukt gibt[139].

Werden Dichlorvinylencarbonat und 72 ohne Lösungsmittel 40 h bei 100°C gehalten, so erhält man nach destillativer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Zusatz von n-Hexan zur Hauptfraktion nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank geringe Mengen einer farblosen, kristallinen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 144°C. Die Protonenverhältnisse im ^{1}H-NMR-Spektrum (1:2:9) wie der M^+-Peak im Massenspektrum (m/e = 410) deuten auf das gewünschte 1:1 Addukt hin. Wegen der sehr geringen Ausbeute (<2%) wurde der Versuch nicht mehr

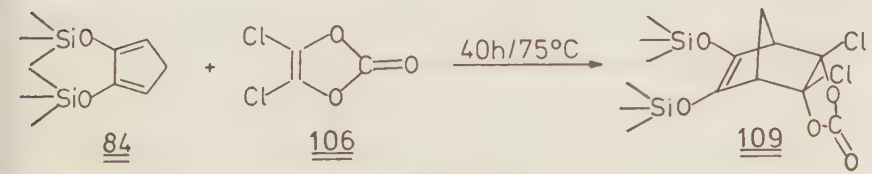
wiederholt. Das Cycloaddukt 108 konnte deshalb auch nicht voll= ständig identifiziert werden.



72 106 108

Um bei der Umsetzung von 106 mit dem Bis-silyloxy-cyclopentadien 84 die bei der Destillation von 84 beobachtete Dimerisierung so gering wie möglich zu halten, wurden Standversuche mit 84 durchgeführt. Es zeigte sich, daß 84 eine Temperatur von 75°C über 12 h weitgehend unverändert (^{1}H-NMR) übersteht.

Setzt man äquimolare Mengen von 84 mit 106 in Benzol bei 75°C um, so ist 84 nach 40 h im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum (25°C) wird der dunkelbraune, ölige Rückstand über Kieselgel (Akt.I) mit trockenem Dichlormethan chromato= graphiert. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels i.Vak. ver= bleibt ein farbloses, hydrolyseempfindliches Öl. Das 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Cycloaddukts 109

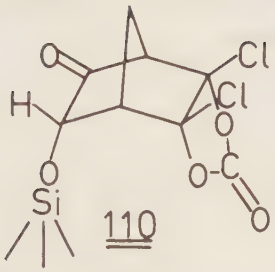


84 106 109

zeigt für die beiden Methylenprotonen ein AB-System mit den Abschirmungsparametern δ = 1,91 und 2,17 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von 1o Hz. Sowohl der A- wie auch der B-Teil sind durch eine 2 Hz-Kopplung mit den beiden tertiären Protonen, die als Triplett bei δ = 3,22 ppm erscheinen, aufgespalten. Daß nur ein Stereoisomeres isoliert wurde, zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum, da für das Carbonyl-Kohlenstoffatom wie auch für den Methylen-Kohlenstoff nur ein Signal beobachtet wird. In Analogie zu den Ergebnissen von Scharf[138] mit Cyclopentadien und Dichlorvinylencarbonat 1o6 wird dem Cycloaddukt die endo-Struktur 1o9 zugeschrieben.

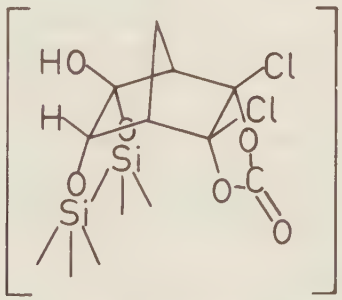
7.5 Hydrolyseversuche am 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo [2.2.1] hept-2-en (1o9)

Über das Cycloaddukt 1o9 sollte man durch einfache Hydrolyse zu dem gesuchten Bis-homo-quadratsäuresystem 45 mit n = 1 gelangen. Da erste Hydrolyseversuche in einem Dioxan/Wasser-Gemisch immer wieder zu einem braunen schmierigen Rückstand ungeklärter Zusammensetzung führten, schien es zweckmäßig, eine stufenweise Hydrolyse zu versuchen. Bei der Reinigung von 1o9 über Kieselgel wurde in einem Fall eine kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von 97°C isoliert. Die spektroskopischen Daten sowie die Elementaranalyse stehen in Einklang mit der Struktur des teilweise entsilylierten Bicyclus 11o:



110

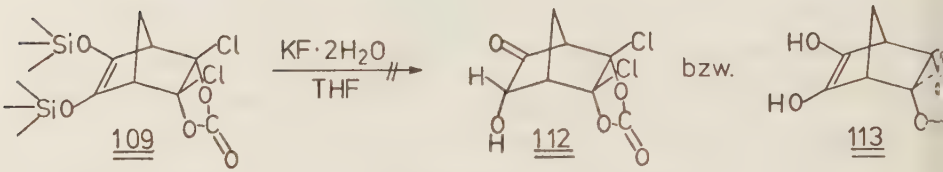
Die endo-Stellung der Trimethylsilyloxygruppe wird in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Methanolysen[12o] am 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-bicyclo [2.2.1] hept-2-en (63) angenommen, da der exo-Angriff des Solvolysemittels zum sterisch weniger gehinderten Zwischenprodukt 111



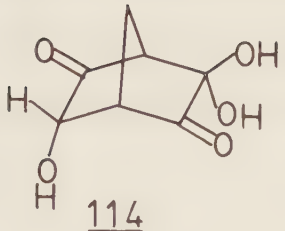
111

führt, das durch Abspaltung von Trimethylsilanol in 11o übergehen kann. Die Reproduktion der Hydrolysebedingungen für 1o9 zu 11o scheiterten trotz mehrfacher Versuche mit Kieselgel verschiedener Aktivitätsstufen. 11o wurde nicht wieder erhalten. Gezielte Entsilylierung unter nicht-wässrigen Bedingungen mit

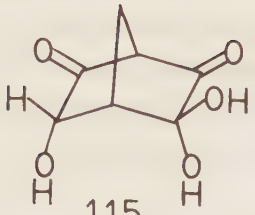
Kaliumfluorid[143] zum entsprechenden Acyloin 112 bzw. Endiol 11' mit intaktem Carbonatring scheiterte ebenfalls. 109 wurde unverändert wiedergewonnen.



Wird jedoch analysenreines 109 bei 50°C unter Luftausschluß bis zur Beendigung der Gasentwicklung (CO_2) in einem Wasser/Dioxan-Gemisch gerührt (Standard Hydrolysebedingungen nach Scharf[139]) erhält man aus der gelben, sauer reagierenden Reaktionslösung durch Perforation mit Ether eine farblose Substanz, die unter Zersetzung bei 150°C schmilzt. Elementaranalyse und Massenspektrum zeigen, daß es sich um eine Substanz mit der Bruttozusammensetzung $C_7H_8O_5$ (m/e = 172) handelt. Dies entspricht dem um 18 Masseneinheiten höheren Molekulargewicht der erwarteten Bis-homo-quadratsäure 45 mit n = 1. Die zusätzlichen Masseneinheiten rühren von einem Molekül Wasser her. Es könnte sich also um eine Hydratform von 45 handeln, da 1,2-Diketone ganz allgemein eine Tendenz zur Bildung derartiger Monohydrate zeigen[144]. 114 und 115 stellen die beiden möglichen Monohydratformen dar.

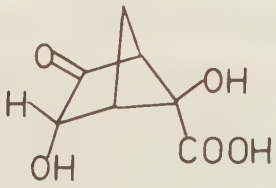


114



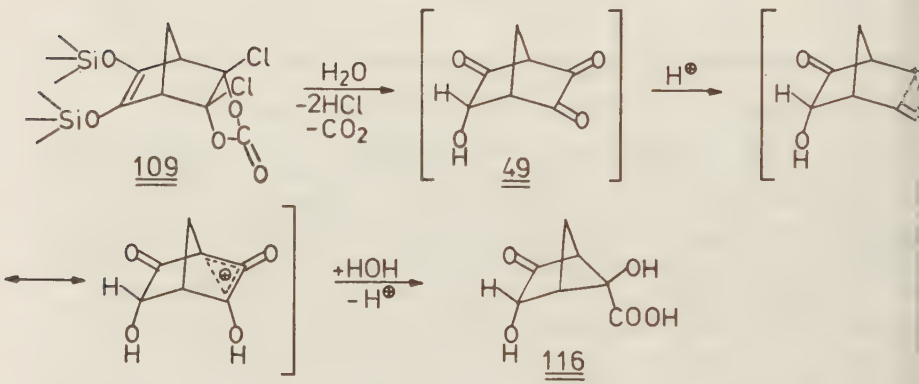
115

Gegen die Monohydrate 114 und 115 sprechen jedoch die spektroskopischen Daten. So findet man im ^{13}C-NMR-Spektrum nur eine (δ = 202,5 ppm) anstatt der zwei geforderten Carbonylabsorptionen. Das Singulett bei 174,2 ppm liegt im typischen Bereich für Carbonsäuren. Auch IR- und Massenspektrum liefern Hinweise für die Anwesenheit eines Carbonsäurerestes. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein kompliziertes ABCMX-Muster, das zwar mit den Strukturen 114 und 115 in Einklang zu bringen ist, jedoch deutet eine breite bei δ = 9,5 ppm zentrierte Absorption ebenfalls auf ein stark entschirmtes, bewegliches Proton hin. Aufgrund der durchgeführten Entkopplungsexperimente, der ^{13}C-NMR-Untersuchungen und der IR- und massenspektroskopischen Daten wird die Struktur 116 vorgeschlagen:



116

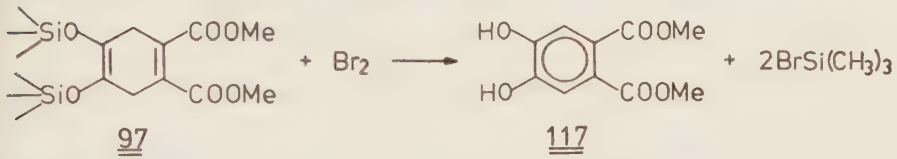
Die Bildungsweise von 116 kann man sich durch eine sauer katalysierte Umlagerung der intermediär entstandenen Bis-homoquadratsäure 45 bzw. dessen Tautomeren 49 mit n = 1, ähnlich der sauer katalysierten Ringkontraktion des Cyclobutandions-1,2[138], vorstellen.



8. Umsetzung von Brom mit cyclischen und bicyclischen Bis(trimethylsilyl)endiolethern

Bis(trimethylsilyl)endiolether können, wie auf S.52 erwähnt, durch Umsetzung mit Brom in α-Diketone übergeführt werden. Um die Äquivalenz der in dieser Arbeit eingesetzten Bis(trimethylsilyloxy)alkadiene 64 zu dem von Scharf[138] entwickelten Dichlorvinylencarbonat 106 aufzuzeigen, wurden zwei durch Cycloaddition dargestellte Endiolether mit Brom oxidiert.

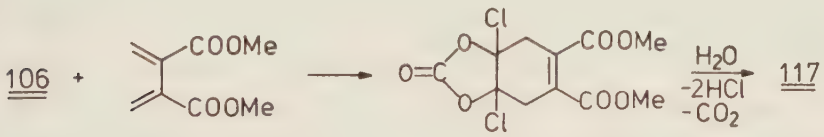
Setzt man den Bis(trimethylsilyl)endiolether 97 mit Brom bei 0°C in einem aprotischen Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff um, erwärmt anschließend 2 h auf 60°C, dann fällt beim Abkühlen eine farblose Substanz mit einem Schmelzpunkt von 141°C an, die als 4,5-Dihydroxy-phthalsäure-dimethylester 117 identifiziert wird.



97 117

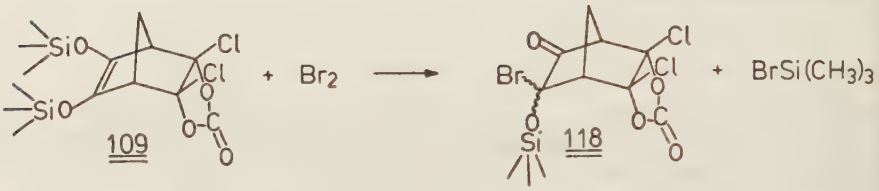
Da keine bromierten Produkte isoliert wurden, ist die Aromatisierung nach der Trimethylsilylbromideliminierung offensichtlich schnell genug, um eine weitere Bromierung am Sechsring zu verhindern.

117 könnte man formal auch durch Hydrolyse des Cycloadduktes von Dichlorvinylencarbonat mit 2,3-Dicarbomethoxy-1,3-butadien erhalten:

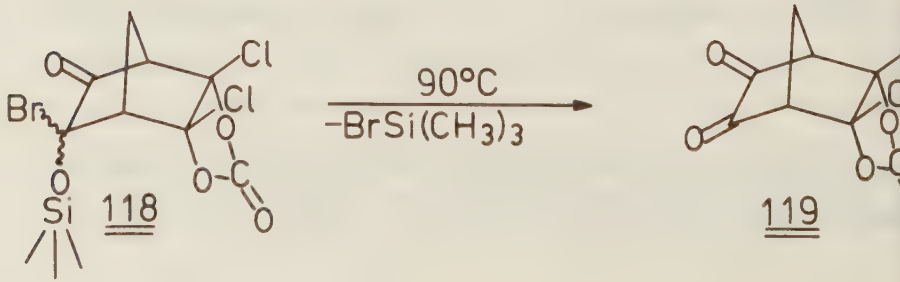


Noch einsichtiger wird die Äquivalenz von 106 und 64, wenn man den Bicyclus 109 mit Brom umsetzt. In einem ersten schnellen

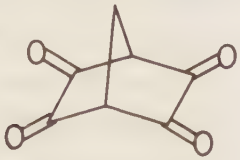
Schritt addiert sich Brom an die Doppelbindung, gefolgt von einer schnellen Eliminierung von Trimethylsilylbromid, das im ^{1}H-NMR-Spektrum durch Zugabe einer authentischen Probe identifiziert wird.



Nach Abzug des Lösungsmittels bleibt 118 als leicht gelbes Öl zurück, dessen NMR-Daten mit der angenommenen Struktur übereinstimmen. Der Brom-silylether 118 ist jedoch nicht stabil genug, um einwandfreie Elementaranalysen zu erhalten. Daß 118 jedoch vorliegt, zeigt sich beim langsamen Erwärmen des Öls auf ca. 9o°C. Ab 85°C tritt quantitative Entsilylierung unter Bildung einer gelben Festsubstanz ein. Zur Reinigung kann diese aus trockenem Benzol umkristallisiert werden. Man erhält dunkelgelbe Kristalle, die sich ab 16o°C zersetzen. Dieselbe Substanz kann auch durch längeres Stehenlassen der ursprünglichen Reaktionslösung erhalten werden.



Die spektroskopischen Daten belegen eindeutig das Vorliegen des symmetrischen α-Diketons 119. Das Dion 119 kann als direkte Vorstufe oder auch als maskiertes Tetraketon 120



120

angesehen werden. Diese, noch unbekannte, Substanz dürfte theoretisch interessant sein. Obwohl 120 noch nicht erhalten wurde, zeigt die Darstellung von 119, daß Dichlorvinylencarbonat und 2,3-Bis-silyloxy-1,3-alkadiene einerseits äquivalent sind (beide Bausteine ermöglichen eine Einführung von 1,2-Dicarbonylen), andererseits sich als Synthesebausteine ergänzen.

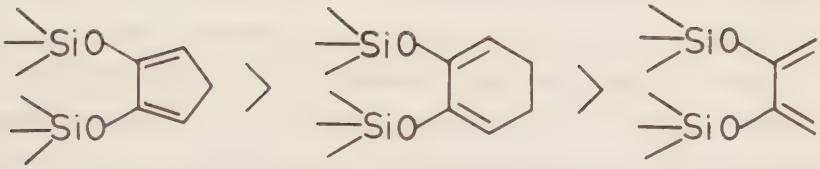
9. Zusammenfassung und Ausblick

Um die von Reetz postulierten dyotropen Umlagerungen Typ II, bei denen in einem nicht-katalysierten Prozeß zwei σ-Bindungen gleichzeitig intramolekular, ohne ihre Position miteinander auszutauschen, wandern, nachzuweisen, wurde eine Reihe konjugierter α- und ß-Ketoenolsilylether synthetisiert und untersucht. Zwei Silylierungsmethoden erwiesen sich bei der Darstellung der meist überaus empfindlichen Silylenolether als besonders günstig:

a) Darstellung des Silber-I-Salzes des Ketoenols und anschließende Silylierung mit Trimethylchlorsilan;

b) Umsetzung der Enolether mit N-Trimethylsilylimidazol 23 in einem inerten Lösungsmittel (n-Hexan, CCl_4).

Zur Einführung des von Corey als Schutzgruppe verwendeten Dimethyl-tert.-butyl-silyl-Restes unter streng nicht wässrigen Bedingungen in unpolaren Lösungsmitteln wurde das N-Dimethyl-tert.-butyl-silyl-imidazol (35) durch Umsetzung von Dimethyl-tert.-butyl-silylchlorid (34) mit Imidazolsilbersalz 22 hergestellt. Auf die gleiche Weise kann das $[D_9]$-N-Trimethylsilyl-imidazol (24) in beliebigen Mengen mit hoher Reinheit dargestellt werden. Bei Hochtemperatur-^{13}C-NMR-Messungen an einigen Silylketoenolen (20, 25, 29 und 36) konnten keine dynamischen Effekte beobachtet werden. Kreuzungsversuche der oben genannten Silylketoenole mit ihren $[D_{18}]$-Derivaten belegen jedoch eindeutig einen auch bei Raumtemperatur genügend schnellen, intermolekularen Silylgruppenaustausch. Die untersuchten cyclisch-konjugierten Ketoenolsilylether gehören offenbar zu einer Verbindungsklasse, die allgemein einen intermolekularen Silylgruppenaustausch (Transsilylierung) zulassen. Um Bis-homo-quadratsäuresysteme 45 zu synthetisieren, wurden 2,3-Bis (trimethylsilyloxy)-1,3-alkadiene 64 erstmals als Dien-Komponente in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt. Bis(silyloxy)cyclopentadien 84 wurde zu diesem Zweck durch Umsetzung von 2-Trimethylsilyloxy-cyclopenten-1-on-3 (85) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (68) und Trimethylchlorsilan erstmals synthetisiert. Aus den Reaktionsbedingungen der Testreaktionen mit elektronenarmen Dienophilen ergibt sich folgende Reihe absteigender Reaktivität der eingesetzten Diene,



84 72 65

die dem allgemeinen Trend der unsubstituierten Diene folgt. Auf diese Weise wurde eine ganze Reihe neuer, auf andere Art und Weise nicht zugänglicher Bis(trimethylsilyl)endiol=ether hergestellt. Lediglich 84 kann in befriedigender Weise mit Dichlorvinylencarbonat (106) umgesetzt werden. Das resultie=rende Cycloaddukt 109 ist eine direkte Vorstufe der Bis-homo-quadratsäure 45 mit n = 1, die jedoch mit den bislang ange=wandten Hydrolysemethoden noch nicht freigesetzt werden konnte.

Daß die Diene 65, 72 und 84 eine wertvolle Ergänzung zu Dichlorvinylencarbonat (106) darstellen, wurde exemplarisch an der Oxidation des 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (109) mit Brom gezeigt. Der resultierende Bicyclus 119 kann als direkte Vorstufe zu dem hochsymmetrischen Bicyclo[2.2.1]heptantetraon (120) angesehen werden.

Ob cis-ß-Ketoenolsilylether wie der des Acetylacetons tatsäch=lich intramolekular umlagern, scheint uns nach den Untersuchungen an strukturell ähnlichen Systemen einer erneuten Überprüfung wert. Inwieweit die Umsetzung von Imidazolsilbersalz auf andere

Reaktionspartner angewendet werden kann, ist in Bezug auf die Darstellung sonst nicht zugänglicher N-substituierter Imidazol-derivate zu überprüfen. Die synthetische Anwendung der hier als reaktive Diene erkannten 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadiene sollte einerseits einige Syntheseprobleme vereinfachen, andererseits die Methoden zur Darstellung hochsubstituierter cyclischer und bicyclischer Systeme erweitern, zumal in den Cycloaddukten die vielseitig abwandelbare Bis(trimethylsilyl) endiol-Einheit vorliegt.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

Alle Reaktionen zur Darstellung bzw. Umsetzung der Silylenolether wurden ebenso wie deren Untersuchungen unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid W 200 basisch (Akt. Super I) der Fa. Woelm, Eschwege, getrocknet und über Molekularsieb der Fa. Merck, Darmstadt, unter Stickstoff aufbewahrt.

Für die Säulenchromatographie wurden Kieselgel, Korngröße 0.1-0.2 mm (70-150 mesh ASTM) der Fa. Woelm, Eschwege, verwendet.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. W. Büchi, Glasapparatefabrik, Flavil/Schweiz, bestimmt und sind unkorrigiert.

IR-Spektren wurden mit dem Spektrographen Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Meßwerte in cm^{-1}.

^{1}H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten der Fa. Varian A-60 (60 MHz), HA-100 (100 MHz) und XL-100 aufgenommen. Die Meßtemperatur betrug 35°C, als innerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet. Lösungsmittel war Chloroform, wenn nicht anders angegeben. Meßwerte in δ.

^{13}C-NMR-Spektren wurden an den Kernresonanzgeräten CFT-2o (2o MHz) und XL-1oo (25,23 MHz) der Fa. Varian aufgenommen. Als Referenzsignal und Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders angegeben, [D]-Chloroform verwendet. Als Lock diente ^{2}H intern in den verwendeten deuterierten Lösungsmitteln. Für Hochtemperaturmessungen wurden 5 mm Röhrchen verwendet. Zur Temperaturmessung diente ein Digital-Thermostat der Fa. Testotherm. Meßwerte in δ.

Massenspektren wurden am Gerät CH 7A der Fa. Varian aufgenommen: Referenzeinlaß; Temperatur der Ionenquelle 7o-15o°C; Ionisierungsenergie 7oeV.

Hochauflösende Massenspektren wurden am Gerät CH 711 der Fa. Varian aufgenommen.

Elementaranalysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Univ. Marburg mit einem Heraeus Mikro-CHN-Verbrennungsautomat (nach Monar) ausgeführt.

2. Silylierung der α-Ketoenole 1o - 13

2.1 4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclopenten-1,2,3-trion (2o)

Ausgehend von Krokonsäure[77] 1o wurde 2o durch Umsetzung von 2.17 g CTMS (o.o2 mol) mit 3.56 g (o.o1 mol) Di-Silber-krokonat 19 nach einer Vorschrift von M. Kaschube[66] erhalten.

Ausbeute: 1.8 g (63%) Schmp. 72°C

^{13}C-NMR(CCl_4): δ =1.o(q, CH_3), 162.6(s, C-4/C-5), 181.4 (s, C-1/C-3), 188.4(s, C-2). - MS(7oeV):m/e=286(6%, M^+), 2o2(11%), 147(38%), 73(1oo%).

2.2 4,5-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-4-cyclopenten-1,2,3-trion (21)

21 wurde wie 2o unter Verwendung von [D_9]-CTMS hergestellt.

MS(7oeV):m/e=3o4(8%, M^+), 286(5%, M-CD_3), 22o(31%), 162 (1o%), 82(1oo%).

2.3 2,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,4-benzochinon (25)

1.92 g (11 mmol) Imidazolsilbersalz[89] 22 werden in 2o ml n-Hexan suspendiert, dazu tropft man eine Lösung von 1.o8 g (1o mmol) CTMS in 1o ml n-Hexan und rührt o.5 h nach. Dann

werden o.7 g (1o mmol) 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon[78] (12) mit wenig n-Hexan eingeschlämmt und weitere o.5 h nachgerührt. Die festen Bestandteile werden unter Stickstoff abgesaugt und das Filtrat auf -2o°C gekühlt. Es fallen gelbe, hydrolyse=empfindliche Prismen an, die über eine Stickstofffritte abge=saugt werden. Aus der Mutterlauge werden durch Einengen und Kühlen weitere Kristalle erhalten. Die isolierte Substanz ist identisch mit dem auf anderem Weg[5o] erhaltenen 25.

Ausbeute: 2.2 g (78%) Schmp. 1o5°C (im abgeschmolzenen Röhr=chen)

^{13}C-NMR($CDCl_3$):δ=1.7(q, CH_3), 112.7(d, C-3/C-6), 156.9 (s, C-2/C-5), 184.3(s, C-1/C-4). - MS(7oeV):m/e=284(1%, M^+), 269(75%, M-CH_3), 254(1oo%), 73(71%).

2.4 2,5-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-1,4-benzochinon (26)

26 wurde wie 25 unter Verwendung von [D_9]-CTMS erhalten.

MS(7oeV):m/e=3o2(2.5%, M^+), 284(47%, M-CD_3), 266(1oo%), 82(51%).

2.5 2,3,5,6-Tetra(trimethylsilyloxy)-1,4-benzochinon (27)

2.o8 g (1o mmol) Tetrahydroxy-p-benzochinon[77] (13) Dihydrat wurden nach einer Vorschrift von M. Kaschube[66] mit 8.o8 g (8o mmol) Triethylamin und 8.68 g (8o mmol) CTMS umgesetzt.

Nach dem Umkristallisieren aus n-Pentan wurden rotbraune Rhomben erhalten.

Ausbeute: o.46 g (1o%) Schmp. 78°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.9(q, CH_3), 138,8(s, C-2/3/5/6), 181.9 (s, C-1/4).

3. Silylierung der cis-ß-Ketoenole 14-16

3.1 Versuch der Silylierung von 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon[79] (14) mit N-Trimethylsilylimidazol (23)

1.9o g (1o mmol) 14 werden in 2o ml CCl_4 suspendiert. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 2.8o g (2o mmol) 23 in 1o ml CCl_4 getropft. 14 löst sich unter Gelbfärbung des Lösungsmittels. Nach ca. 1o min fällt Imidazol aus. Das Imidazol wird abgesaugt, die CCl_4-Lösung i.Vak. eingeengt, es verbleibt eine rötliche Schmiere. Obwohl das ^{1}H-NMR-Spektrum Silylierung anzeigt, konnte auch nach Zusatz von 15 ml n-Hexan und anschließendem Kühlen kein silyliertes 14 isoliert werden, da die schmierigen Produkte überaus hydrolyseempfindlich sind und daher stets mit 14 und Hexamethyldisiloxan verunreinigt waren.

3.2 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)-9,1o-anthrachinon (29)

Zur Suspension von 1.9o g (8 mmol) 1,4-Dihydroxy-9,1o-anthrachinon[8o] (15) in 3o ml CCl_4 werden 2.8o g (2o mmol) N-Trimethylsilylimidazol (TSIM), gelöst in 1o ml CCl_4, bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Es wird o.5 h nachgerührt, das ausgefallene Imidazol unter N_2 abgesaugt, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand in 3o ml n-Hexan aufgenommen. Es fällt weiteres Imidazol aus, das wieder abgesaugt wird. Das verbleibende Filtrat wird mit i.Vak. getrockneter Aktivkohle 1 h gerührt, abgesaugt und ü.N. auf -2o°C gekühlt. Die gelben, sehr hydrolyseempfindlichen Kristalle werden über eine Stickstofffritte abgesaugt, mit wenig kaltem n-Hexan nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.o5 g (67.4%) Schmp. 1oo°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ =o.3(s, 18H, CH_3), 7.2(s, 2H, H-2/H-3), 7.8 (m, 2H, H-6/H-7), 8.3(m, 2H, H-5/H-8). - ^{13}C-NMR(Schmelze 1o6°C): δ =o.3(q, CH_3), 124.o(s, C-11/C-12), 125.6(d, C-5/C-8), 128.9(d, C-2/C-3), 132.1(s, C-13/C-14), 133.9(d, C-6/C-7), 149.2(s, C-1/C-4), 181.1(s, C-9/C-1o). - MS(7oeV):m/e= 384(1.3%, M^+), 369(23.5%, M^+-CH_3), 354(1oo%, M^+-2CH_3), 73(1o%).

$C_{2o}H_{24}O_4Si_2$ Ber. 384.1213 Gef. 384.12o6

3.3 1,4-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-9,1o-anthrachinon (3o)

3o wurde wie 29, jedoch unter Verwendung von D_9 -Trimethylsilylimidazol (24) (Darstellung siehe 5.1) hergestellt.

MS(7oeV):m/e=4o2(1.2%, M^+), 384(24.5%, M-CD_3), 366(1oo%, M-2CD_3), 33o(16%), 82(7%).

3.4 Silylierungsversuche am 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenchinon[81] (16)

a) Mit N-Trimethylsilylimidazol (TSIM) (23) in CCl_4:
Zu einer Suspension von 3 g (1o mmol) 16 in 3o ml CCl_4 wurden unter Rühren 2.8 g (2o mmol) 23 gegeben. Nach 18 h wurde 16 unverändert wiedergewonnen.

b) Mit N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamid (BSA) in Dichlormethan:
Zu gleichen Mengen 16 und Lösungsmittel wie unter a) werden 2.o3 g (1o mmol) BSA gegeben und 24 h nachgerührt. 16 liegt unverändert vor.

c) Mit Trimethylchlorsilan (CTMS)/Pyridin in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen:
Gleiche Mengen 16 wie unter a) werden mit 2.17 g (2o mmol)

CTMS und 1.58 g (2o mmol) Pyridin versetzt. Als Lösungs= mittel wurden CCl_4, Benzol, Dichlormethan und Tetrahydro= furan verwendet. Jeder Ansatz wurde 8 h am Rückfluß gekocht. 16 verhält sich inert.

4. Silylierungsversuche am 3,4-Diacetyl-2,5-hexandion[82] (17) (Tetraacetylethan)

a) Mit Trimethylchlorsilan (CTMS)/Pyridin in CCl_4:
4.95 g (25 mmol) 17 werden zusammen mit 3.95 g (5o mmol) Pyridin in 3o ml CCl_4 suspendiert. Unter Rühren werden 6.52 g (6o mmol) CTMS, gelöst in 2o ml CCl_4, innerhalb von 5 min zugetropft. Es ist keine exotherme Reaktion zu beobachten. Es wird 2 h am Rückfluß gekocht, danach 48 h bei Raumtem= peratur nachgerührt. 17 wird unverändert wiedergewonnen.

b) Mit TSIM 23 in CCl_4:
Zu einer Suspension von 1.98 (1o mmol) 17 in 3o ml CCl_4 wird eine Lösung von 2.8 g (2o mmol) TSIM in 1o ml CCl_4 getropft. Es wird 3 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i.Vak. destilliert. Das komplexe ^{1}H-NMR-Spektrum der Fraktion bei 93°C/0.02 Torr spricht für ein Substanzgemisch. Beim Stehen an der Luft kristallisiert eine farblose Substanz aus, die mit 17 identisch ist. Das doppelt silylierte 17 konnte nicht isoliert werden.

5. Umsetzung von Imidazolsilbersalz[89] (22) mit Chlorsilanen

Das verwendete Imidazolsilbersalz wurde nach Vorschrift[89] in quantitativer Umsetzung aus Imidazol und Silbernitrat in wässriger Lösung erhalten. Es wurde bei Raumtemperatur i.Vak. über Phosphorpentoxid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.1 [D_9]-N-Trimethylsilylimidazol (24)

Zu einer Suspension von 7 g (4o mmol) Imidazolsilbersalz (22) in 3o ml Dichlormethan wird innerhalb von 1o min unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 4.2 g (36 mmol) [D_9]-Trimethylsilylchlorid in 2o ml Dichlormethan zugetropft. Nach weiteren 3o min wird der käsige Silberchlorid-Niederschlag über eine Stickstofffritte abgesaugt und zweimal mit je 1o ml Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wird am Rotavapor eingeengt, der Rückstand im Wasser-strahlvakuum destilliert. Man erhält eine farblose, hydrolyse-empfindliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 4.7 g (88.6%) Sdp. 89°C/12 Torr

5.2 N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazol (35)

Analog der Umsetzung unter 5.1 werden 17.48 g (o.1 mol) Imidazolsilbersalz (22) in 1oo ml Dichlormethan mit 15.o5 g (o.1 mol) Dimethyl-tert.-butyl-silylchlorid (34), gelöst in 3o ml Dichlormethan, umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält

eine leicht viskose, farblose, hydrolyseempfindliche, modrig riechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 17 g (93.4%) Sdp. 53°C/o.2 Torr

IR(Film):31oo, 296o-286o, 167o, 162o, 1585, 15oo, 147o, 139o, 1365, 126o, 122o, 117o, 111o, 1o7o, 1o1o, 845cm^{-1}. ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.5(s, 6H, CH_3), o.9(s, 9H, CH_3-tert.-Butyl), 7.1(s, 1H, H-5), 7.3(s, 1H, H-4), 7.7(s, 1H, H-2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=-6.1(q, CH_3-Si), 17.1(s, tert.-Butyl, quart. 25.o(q, CH_3, tert.-Butyl), 12o.1(d, C-5), 129.8(d, C-4), 14o.1(d, C-2). - MS(7oeV):m/e=182(45%, M^+), 126(87%), 125 (1oo%, M^+ minus tert.-Butyl), 99(38%), 98(67%), 75(32%), 73(25%), 43(22%).

$C_9H_{18}N_2Si$(182.3) Ber. C 59.28 H 9.95 N 15.36
Gef. C 59.76 H 9.64 N 15.94

6. Bis-Trialkylsilylderivate des 3,3'-Dihydroxy-[2,2'-biinden]-1,1'-dions[81] (18)

6.1 3,3'-Bis(trimethylsilyloxy)-[2,2'-biinden]-1,1'-dion (32)

In die Suspension von 1.5 g (5 mmol) 18 in 15 ml CCl_4 werden unter Rühren 1.4 g (1o mmol) 23 eingetropft. Die braunrote Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und dann über eine Stickstofffritte abgesaugt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgezogen, der ölige Rückstand mit 3o ml n-Hexan versetzt und auf 5o°C erwärmt. Nach dem Abdekantieren von unlöslichen Bestand-

teilen wird die erhaltene Lösung ü.N. auf -1o°C gekühlt. Man erhält dunkelgelbe, überaus hydrolyseempfindliche Prismen, die, unter Stickstoff abgesaugt, mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: o.65 g (3o%) Schmp. 1oo°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ=o.2(s, 18H, CH_3), 7.o-7.6(m, 8H, Aromaten-H). - MS(7oeV):m/e=434(46.7%, M^+), 419(81.7%, M^+-CH_3), 29o(27%), 73(1oo%), 45(28%).

$C_{24}H_{26}O_4Si_2$ Ber. 434.1369 Gef. 436.1364 (massenspektrometr.)

6.2 3,3'-Bis([D_9]-trimethylsilyloxy)-[2,2'-biinden]-1,1'-dion (33)

33 wurde wie 32 (siehe 6.1) unter Verwendung von [D_9]-Trimethylsilylimidazol (24) hergestellt.

MS(7oeV):m/e=452(29.2%, M^+), 434(6o.7%, $M-CD_3$), 29o(8%), 82(1oo%).

6.3 3,3'-Bis(dimethyl-tert.-butyl-silyloxy)-[2,2'-biinden]-1,1'-dion (36)

Analog der Reaktion von TSIM 23 mit 18 (siehe 6.1) werden o.73 g (4 mmol) N-(Dimethyl-tert.-butyl-silyl)imidazol (35) mit o.58 g (2 mmol) 18 umgesetzt und aufgearbeitet. Aus der n-Hexanlösung

erhält man bei -2o°C gelbe, sehr hydrolyseempfindliche Prismen.

Ausbeute: o.45 g (43.4%) Schmp. 1o3°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ=o.15(s, 6H, CH_3), 1.o(s, 9H, CH_3-tert.-Butyl), 7.o-7.6(m, 8H, Aromaten-H). - ^{13}C-NMR(Schmelze 1o6°C): δ= -4.4(q, CH_3), 18.o(s, tert.-Butyl, quart.), 25.2(q, CH_3, tert.-Butyl), 1o8.1(s, C-2), 117.7/12o.2(d, C-4/C-7), 129.1/131.9 (d, C-5/C-6), 132.9/14o.9(d, C-9/C-8), 171.7(s, C-3), 191.5 (s, C-1). - MS(7oeV):m/e=518(3.9%, M^+), 461(49%, M^+ minus tert.-Butyl), 347(21%), 73(1oo%).

$C_{3o}H_{38}O_4Si_2$ Ber. 518.23o8 Gef. 518.2295 (massenspektrometr.)

7. Kreuzungsversuche

Die überaus große Hydrolyseempfindlichkeit der Kreuzungspartner ließ eine Herstellung von 1:1 Mischungen durch Abwiegen der einzelnen Partner nicht zu. Deshalb wurden jeweils bei 2o°C gesättigte n-Hexanlösungen bereitet, 5 ml der Lösungen vereinigt, o.5 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, der Rückstand im Hochvakuum ($1o^{-4}$ Torr) getrocknet und anschließend massenspektrometrisch untersucht.

a) 2o + 21

MS(7oeV):m/e=3o4, 295, 286, 28o, 271, 22o, 211, 2o2, 82, 73.

b) 25 + 26

MS(7oeV):m/e=3o2, 293, 284, 278, 269, 266, 26o, 254, 194, 82, 73.

c) 29 + 3o

MS(7oeV):m/e=4o2, 393, 384, 378, 375, 369, 366, 354, 33o, 324, 82, 73.

d) 32 + 33

MS(7oeV):m/e=452, 443, 434, 428, 419, 82, 73.

8. Versuche zur Darstellung des 2,3,5,6-Tetra(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.1]-hept-2,5-diens (58)

a) Durch doppelte "Rühlmann-Kondensation"[118] des Propan-1,1,3,3-tetracarbonsäuretetraethylesters (6o):

11.5 g (o.5 mol) Natrium werden in 15o ml heißem Xylol geschmolzen und mit einem Ultra-Turrax-Rührer dispergiert. Die Dispersion wird auf 2o°C gekühlt und mit 59.5 g (o.55 mol) Trimethylchlorsilan versetzt. Zu dieser Mischung wird bei 6o°C unter Rühren der nach Vorschrift[119] hergestellte Tetracarbonsäureester 6o (2o g (62 mmol)) zugetropft. Nach Zugabe von 4 ml Ester springt die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung an. Die Zugabe von 6o bei einer Reaktionstemperatur von 6o-8o°C ist nach 2 h beendet. Es wird 15 h bei 12o°C nachgerührt. Nach der Abtrennung der festen Bestandteile wird destillativ aufgearbeitet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des entstandenen Trimethylsilylethylethers verbleibt ein hellbraunes, durchsichti-

ges, hoch-viskoses Öl, das im Ölpumpenvakuum nicht destilliert werden kann. Nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum handelt es sich um polymere Kondensationsprodukte (breite Absorptionen im Alkylbereich).

b) Durch schrittweise "Rühlmann-Kondensation" des Propan-1,1,3,3-tetracarbonsäureethylesters (6o):

Wie unter 8a), werden 2.9 g (125 mmol) Natrium mit 14.6 g (13o mmol) Trimethylchlorsilan und 1o g (31 mmol) 6o umgesetzt. Bei der destillativen Aufarbeitung wird wiederum ein viskoser Rückstand (mit ähnlichem ^{1}H-NMR-Spektrum wie unter 8a)) neben Trimethylsilylethylether und 4 g Ausgangsprodukt 6o erhalten. Der gewünschte 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-2-cyclopenten-1,4-dicarbonsäure-diethylester (61) wurde nicht isoliert.

9. Synthese von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-alkadienen (64)

9.1 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (65)

a) Durch doppelte Anionisierung des Butandions-2,3 (67):

67 wird analog einer Vorschrift von Rühlmann[117] wie folgt umgesetzt: 3.o1 (35 mmol) 67 werden in 4o ml Ether gelöst und auf -4o°C gekühlt. Unter Rühren und weiterem Kühlen werden bei dieser Temperatur 11.27 g (7o mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid[145] (68), gelöst in 4o ml Ether, in 15 min zugetropft und 2 h nachgerührt. Zu der nun braunen Suspension werden dann 1o.86 g (1oo mmol) Trimethylchlorsilan (CTMS) zugetropft und 2 h bei -4o°C nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raum=

temperatur gebracht und 1 h nachgerührt. Das ausgefallene Natrium=chlorid wird über eine Stickstofffritte abgesaugt, dreimal mit je 3o ml Ether gewaschen, das Filtrat eingeengt und der ver=bleibende Rückstand i.Vak. destilliert. Die erste Fraktion (57°C/6o Torr) besteht aus Hexamethyldisilazan. Bei 83°C und 25 Torr geht eine farblose Flüssigkeit über, deren ^{1}H-NMR-Spektrum identisch mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum der unter 9.1b) erhaltenen Substanz ist.

Ausbeute: 1.8 g (22%) Sdp. 83°C/25 Torr

b) Durch thermische Ringöffnung des 1,2-Bis(trimethylsilyloxy) cyclobutens (66):

Das nach Vorschrift[125] hergestellte 66 wird in einem Trocken=ofen 18 h auf 18o°C erhitzt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist keine Ausgangssubstanz mehr zu erkennen. Das entstandene 65 wird zur weiteren Verwendung nicht gereinigt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum stimmt mit den Literaturangaben[124] überein.

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ =-o.1(q, CH_3), 92.8(t, C-1/C-4), 153.o (s, C-2/C-3).

9.2 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclo=hexadien (72)

Cyclohexandion-1,2(7o) wird wie unter 9.1a) beschrieben bei -3o°C umgesetzt. Aus 12.8 g (o.114 mol) 7o, gelöst in 6o ml Ether und 42.o g (o.23 mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (68), gelöst in 13o ml Ether, erhält man mit 31.o g (o.29 mol)

CTMS bei der destillativen Aufarbeitung eine farblose, hydrolyse=empfindliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 12.15 g (41.6%) Sdp. 61-63°C/o.2 Torr

IR(Film):295o, 282o, 1595, 138o, 125o, 12oo, 1o8o, 1o5o, 935, 92o, 85ocm^{-1}. - ^{1}H-NMR(CCl_4): δ=o.2(s, 184, CH_3), 2.1(m, 4H, CH_2), 4.9(m, 2H, -CH=). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = -o.45(q, CH_3-Si), 21.9(t, C-2/C-3), 1o4.7(d, C-1/C-4), 145.8 (s, C-5/C-6). - MS(7oeV):m/e=256(42%, M^+), 241(5%, M^+-CH_3), 167(19%), 147(16%), 73(1oo%).

$C_{12}H_{24}O_2Si_2$ (256.5) Ber. C 56.18 H 9.43
Gef. C 55.54 H 9.54

Die ^{1}H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten[132] überein.

9.3 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84)

9.3.1 Cyclopentandion-1,2 (76)

a) Durch Decarboxylierung des 2,3-Dihydroxy-1,3-cyclopentadien-1,4-dicarbonsäure-diethylesters (78):

78 wird nach Vorschrift[128] in 62% (Lit. 65%) Ausbeute erhalten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der erhaltenen Substanz spricht gegen die in der Literatur[128] vorgeschlagene Diketoform 77 und für die Dihydroxyform 78:

^{1}H-NMR(CCl_4): δ =1.35(t, 6H, CH_3), 3.18(s, 2H, H-5), 4.25 (q, 4H, CH_2), 9.74(s, 2H, OH).

Die Decarboxylierung mit 2o% Schwefelsäure liefert 76 in 42% Ausbeute (Lit.[128] 66%).

b) Aus 2-Chlor-cyclopentanon (82):
82 wird durch Chlorierung von Cyclopentanon (83) in der angegebenen Ausbeute erhalten[131]. Durch Oxidation von 82 mit Eisen-III-chlorid wird 76 in 8o% (Lit.[13o] 8o.5%) erhalten.

9.3.2 Versuch der Darstellung von 84 aus 76 mit 68 und CTMS

7.o g (71 mmol) 76 werden in 5o ml Ether gelöst und bei -4o°C analog dem unter 9.1a) beschriebenen Verfahren mit 25.6 g (143 mmol) 68 und 2o.o g (185 mmol) CTMS umgesetzt. Bei der destillativen Aufarbeitung werden im Siedebereich von 4o-55°C bei o.2 Torr vier Fraktionen abgenommen. Da das gewünschte 84 nicht rein erhalten wurde, wurden die Fraktionen vereinigt (8.5 g) und über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Auch hier konnte 84 nicht rein erhalten werden.

9.3.3 Monosilylierung von 76 mit CTMS/Pyridin zu 2-Trimethylsilyloxy-2-cyclopenten-1-on (85)

39.o g (o.4 mol) 76 werden zusammen mit 31.5 g (o.4 mol) Pyridin in 25o ml Benzol gelöst. Unter Rühren und Kühlen (Eiswasser)

werden 52.o g (o.48 mol) CTMS, gelöst in 5o ml Benzol, zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird o.5 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Pyridinhydrochlorid abgesaugt, zweimal mit 5o ml Benzol gewaschen und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 6o g (88.5%) Sdp. 45°C/o.2 Torr

IR(Film):296o, 2925, 1714, 1625, 14o5, 133o, 1273, 125o, 11o5, 875, 845cm^{-1}. - ^{1}H-NMR(CCl_4):o.27(s, 9H, CH_3), 2.45 (mc, 4H, CH_2), 6.67(t, J=3Hz; 1H, =C<u>H</u>-CH_2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$) :δ =o.o2(q, CH_3), 2.16(t, C-4), 32.4(t, C-5), 136.2(d, C-3), 153.3(s, C-2), 2o3.9(s, C-1). - MS(7oeV):m/e=17o(1.6%, M^+), 155(1oo%, M^+-CH_3), 81(25%), 75(17%), 73(17%).

$C_8H_{14}O_2Si$ (17o.3) Ber. C 56.42 H 8.28
Gef. C 56.73 H 7.86

9.3.4 <u>Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84) aus 85</u>

a) Durch Umsetzung von 85 mit 68 und CTMS:
31.1 g (o.17 mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (68) werden in 1oo ml Ether gelöst und auf -3o°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren und Kühlen 27.6 g (o.16 mol) 85, gelöst in 2o ml Ether, in o.5 h zugetropft. Nach weiteren o.5 h werden bei -3o°C 21.7 g (o.2o mol) CTMS zugetropft, anschließend die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und 1 h nachge=

rührt. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgesaugt und zweimal mit 4o ml Ether gewaschen. Das Filtrat wird am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 8 g (2o.4%) Sdp. 52°C/o.7 Torr

IR(Film):3o8o, 296o, 289o, 1572, 1365, 125o, 1168, 11o5, 995, 933, 918, 867, 84o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR(CCl_4): δ=o.3(s, 18H, CH_3), 2.8(t, J=2Hz, 2H, =CH-CH_2), 5.4(t, J=2Hz, 2H, =C<u>H</u>-CH_2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=-o.25(q, CH_3-Si), 3o.o(t, C-5), 1o4.3 (d, C-1/C-4), 151.4(s, C-2/C-3). - MS(7oeV):m/e=242(41.6%, M^+), 227(4%, M^+-CH_3), 154(6%), 147(11%), 73(1oo%).

$C_{11}H_{22}O_2Si_2$ (242.5) Ber. C 54.48 H 9.14
Gef. C 54.67 H 8.9o

b) Durch Silylierung von 85 mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (89):

26.8 g (158 mmol) 85 werden analog einer Vorschrift von Simchen zur zweifachen Silylierung von 1,2-Diketonen[132] mit 35.o g (158 mmol) 89 und 17.7 g (175 mmol) Triethylamin in 13o ml Benzol umgesetzt. Abweichend von der Vorschrift wird nicht am Rückfluß erhitzt, sondern o.5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die benzolische Schicht wird abgetrennt, das Benzol i.Vak. abrotiert und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 25.7 g (67%) Sdp. 52°C/o.7 Torr

Die Substanz ist identisch mit der unter a) erhaltenen. Um

analysenreine Substanz zu erhalten, wurde ein Teil nochmals destilliert. Dabei betragen die Destillationsverluste etwa 5o%.

1o. Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-1,3-cyclopentadien-1,4-dicarbon=säure-diethylester (78) mit Chlorsilanen

a) Mit CTMS/Pyridin:

2.42 g (1o mmol) 78 werden, wie unter 9.3.3 beschrieben, mit 2.4o g (22 mmol) CTMS und 1.58 g (2o mmol) Pyridin in 2o ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation des Rückstandes liefert ein schwach gelbes, hydrolyseempfind=liches Öl.

Ausbeute: 3.o g (78%) Sdp. 125°C/o.o2 Torr

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien-1,4-dicarbon=säure-diethylester (79):

IR(Film):2975, 295o, 1695, 158o, 137o, 1345, 125o, 1225, 118o, 111o, 1o55, 885, 85o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = o.25(s, 18H, CH_3-Si), 1.35(t, 6H, CH_3), 3.35(s, 2H, H-5), 4.25(q, 4H, CH_2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ =o.6(q, CH_3-Si), 14.4 (q, CH_3), 32.o(t, CH_2), 59.6(t, C-5), 114.3(s, C-1/C-4), 158.1(s, C-2/C-3), 163.3(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e= 386(3o%, M^+), 371(49%, M^+-CH_3), 269(13%), 225(12%), 195 (16%), 147(13%), 75(31%)m 73(1oo%).

$C_{17}H_{3o}O_6Si_2$ (386.6) Ber. C 52.81 H 7.82
Gef. C 52.74 H 7.76

b) Mit Dimethyldichlorsilan/Pyridin:

2.42 g (1o mmol) 78 werden wie unter a) mit 1.43 (11 mmol) Dimethyldichlorsilan und 1.58 g (2o mmol) Pyridin in 3o ml Benzol umgesetzt. Nach dem Absaugen des Pyridinhydrochlorids werden durch Einengen und Kühlen des Filtrats farblose, an der Luft weitgehend stabile, Kristalle gewonnen.

Ausbeute: 2.4 g (8o.5%) Schmp. 115°C

2,3-Dimethylsilyldioxy-1,3-cyclopentadien-1,4-dicarbonsäure-diäthylester (81):

IR(KBr):298o, 29oo, 169o, 158o, 143o, 14oo, 1375, 135o, 126o, 1235, 1178, 111o, 1o55, 1o2o, 895, 82o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.35(s, 6H, CH_3-Si), 1.25(t, 6H, CH_3), 3.3 (s, 2H, H-5), 4.25(q, 4H, CH_2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=-2.53 (q, CH_3-Si), 14.4(q, CH_3), 31.8(t, CH_2), 59.9(t, C-5), 114.3 (s, C-1/C-4), 156.2(s, C-2/C-3), 163.3(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=298(1oo%, M^+), 253(83%), 225(48%), 197(56%), 18o(25%), 1o3(14%), 75(95%).

$C_{13}H_{18}O_6Si$ (298.3) Ber. C 52.33 H 6.o7
Gef. C 52.35 H 6.17

11. [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (65)

11.1 Mit Tetracyanethylen (9o)

Zu einer gerührten Lösung von 2.3 g (1o mmol) 65 in 1o ml Benzol

werden 1.52 g (1o mmol) 9o, gelöst in 6o ml Benzol, getropft. Es wird o.5 h nachgerührt, das Lösungsmittel i.Vak. abrotiert und der Rückstand mit 4o ml n-Hexan versetzt. Die anfallenden Kristalle werden abgesaugt, in wenig $CHCl_3$ gelöst, mit Aktivkohle behandelt, abgesaugt und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält farblose Blättchen.

Ausbeute: 2.1 g (55%) Schmp. 128°C

1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-4,4,5,5-tetracyano-1-cyclohexen (94):

IR(KBr):296o, 29oo, 1692, 144o, 1355, 134o, 1268, 1255, 1239, 1218, 115o, 1o85, 1ooo, 885, 85o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.25(s, 18H, CH_3-Si), 3.1(s, 4H, CH_2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.6(q, CH_3-Si), 35.8(t, C-3/ C-6), 38.2(s, C-4/C-5), 11o.2(s, CN), 127.o(s, C-1/C-2). - MS(7oeV):m/e=358(17%, M^+), 343(1%m M^+-CH_3), 2o1(6%), 73(1oo%).

$C_{16}H_{22}N_4O_2Si_2$ (358.5) Ber. C 53.6o H 6.18 N 15.62
Gef. C 53.82 H 6.o3 N 16.15

11.2 Mit Maleinsäure-anhydrid (91)

2.3 g (1o mmol) 65 und o.98 g (1o mmol) pulverisiertes 91 werden in 1o ml Benzol gemischt und 1o h bei 8o°C gehalten. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält ein zähes, hydrolyseempfindliches Öl

Ausbeute: 1.4 g (43%) Sdp. 14o°C/o.o2 Torr

1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclohexen-cis-4,5-dicarbonsäureanhydrid (95):

IR(Film):2955, 2895, 285o, 1845, 1775, 168o, 135o, 125o, 122o, 114o, 1o5o, 555, 9o5, 845, 76o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.2(s, 18H, CH_3-Si), 2.6(mc, 4H, CH_2), 3.4(mc, 2H, CH). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.6(q, CH_3-Si), 29.o(t, C-3/C-4), 4o.2 (d, C-4/C-5), 129.4(s, C-1/C-2), 173.6(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=328(28%, M^+), 313(2%, M^+-CH_3), 255(6%), 167 (14%), 147(24%), 75(24%), 73(1oo%).

$C_{14}H_{24}O_5Si_2$ (328.5) Ber. C 51.18 H 7.36
Gef. C 51.oo H 7.28

11.3 Mit Fumarsäure-diethylester(92)

2.3 g (1o mmol) 65 werden mit 1.72 g (1o mmol) 92 gemischt und 24 h bei 11o°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält ein farbloses, hydrolyseempfindliches Öl.

Ausbeute: 1.61 g (4o%) Sdp. 145°C/0.02 Torr

1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclohexen-trans-4,5-dicarbonsäure-diethylester (96):

IR(Film):296o, 29oo, 285o, 1735, 17oo, 1445, 137o, 1355, 129o, 1255, 122o, 1185, 112o, 1o35, 9oo, 845 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.15(s, 18H, CH_3-Si), 1.25(t, 6H, CH_3), 2.4(mc, 4H, H-3/H-6), 3o(mc, 2H, H-4/H-5), 4.25(q, 4H, CH_2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.7(q, CH_3-Si), 14.1(q, CH_3), 3o.1 (t, C-3/C-6), 41.8(d, C-4/C-5), 6o.7(t, CH_2), 129.9(s, C-1/C-2), 173.7(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=4o2(44%, M^+),

255(14%), 23o(8%), 167(1o%), 147(26%), 75(2o%), 73(1oo%).

$C_{18}H_{34}O_6Si_2$ (4o2.6) Ber. C 53.69 H 8.51
Gef. C 53.4o H 8.46

11.4 Mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (93)

2.3 g (1o mmol) 65 werden mit 1.56 (11 mmol) 93 gemischt und 12 h bei 9o°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält ein schwach gelbes, hydrolyseempfindliches Öl.

Ausbeute: 2.45 g (66%) Sdp. 135°C/0.02 Torr

1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1,4-cyclohexadien-4,5-dicarbonsäuredimethylester (97):

IR(Film): 2955, 29oo, 282o, 1725, 1435, 1265, 1255, 122o, 112o, 1o7o, 895, 845 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.2(s, 18H, CH_3-Si), 3.15(s, 4H, H-3/H-6), 3.8(s, 6H, OCH_3). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=o.8(q, CH_3-Si), 32.9(t, C-3/C-6), 52.3(q, OCH_3), 127.5(s, C-1/C-2 od. C-4/C-5), 132.1(s, C-4/C-5 od. C-1/C-2), 167.5(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=372(19.6%, M^+), 341 (1o%), 34o(21%), 339(21%), 251(57%), 193(16%), 147(12%), 75(2o%), 73(1oo%).

$C_{16}H_{28}O_6Si_2$ (372.5) Ber. C 51.58 H 7.57
Gef. C 52.o6 H 7.61

11.5 Mit Dichlorvinylencarbonat[138] (1o6)

Eine Mischung von 2.3 g (1o mmol) 65 und 1.55 g (1o mmol) 1o6 wird 24o h bei 1oo°C gehalten. Die Mischung färbt sich dunkelbraun, das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt jedoch weitgehend unverändertes 65 an. Das Reaktionsgemisch wurde nicht weiter untersucht. Das Cycloaddukt 1o7 konnte nicht erhalten werden.

12. [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (72)

12.1 Mit Tetracyanethylen (9o)

In eine Lösung von 1.28 g (5 mmol) 72 in 1o ml Benzol wird eine Lösung von o.64 g (5 mmol) 9o in 6o ml Benzol unter Rühren bei 2o°C eingetropft. 9o reagiert sofort ab (Entfärbung). Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel i.Vak. abrotiert, der Rückstand mit 8o ml n-Hexan versetzt, bei 65°C mit Aktivkohle behandelt, über eine vorgeheizte Nutsche abgesaugt und auf Raumtemperatur gekühlt. Es fallen farblose Nadeln aus, die abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge gewinnt man bei -18°C weitere Kristalle.

Ausbeute: 1.25 g (65%) Schmp. 13o°C

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-5,5,6,6-tetracyano-bicyclo [2.2.2]oct-2-en (98):

IR(KBr): 296o, 29oo, 1685, 1465, 145o, 13oo, 1255, 123o, 121o, 1128, 95o, 9oo, 85o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.3 (s, 18H, CH_3-Si), 2.o(mc, 4H, H-7/H-8), 3.35(mc, 2H, H-1/H-4). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.9(q, CH_3-Si), 2o.4(t, C-7/C-8), 44.2(s, C-5/C-6), 46.9(d, C-1/C-4), 111.3(s, CN), 111.5 (s, CN), 129.6(s, C-2/C-3). - MS(7oeV):m/e=384(9%, M^+), 256(84%), 167(12%), 73(1oo%).

$C_{18}H_{24}N_4O_2Si_2$ (384.6) Ber. C 56.25 H 6.25 N 14.58
Gef. C 56.32 H 6.4o N 14.69

12.2 Mit Maleinsäure-anhydrid (91)

1.28 g (5 mmol) 72 werden zusammen mit o.49 g (5 mmol) 91 in 1o ml Benzol 2 h bei 8o°C umgesetzt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abrotiert, der Rückstand in 3o ml n-Hexan aufgenommen, von unlöslichen Bestandteilen abgesaugt und auf 15 ml eingeengt. Bei -18°C fallen farblose Nadeln aus. Diese werden zur Reinigung nochmals aus 15 ml n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.25 g (7o.6%) Schmp. 91°C

endo-2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (99):

IR(KBr): 296o, 288o, 1855, 1775, 168o, 1355, 126o, 1228, 1215, 1197, 1132, 1o88, 94o, 895, 85o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.25(s, 18H, CH_3-Si), 1.6(s, 4H, H-7/H-8), 3.o(s, 4H, H-1/H-4/H-5/H-6). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.7(q, CH_3-Si), 24.7 (t, C-7/C-8), 38.4(d, C-5/C-6 od. C-1/C-4), 45.7 (d, C-1/

C-4 od. C-5/C-6), 13o.1(s, C-2/C-3), 172.1(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=354(21%, M^+), 256(1o%), 167(7%), 147(5%), 73(1oo%).

$C_{16}H_{26}O_5Si_2$ (354.5) Ber. C 54.19 H 7.34
Gef. C 54.3o H 7.62

12.3 Mit Fumarsäure-diethylester (92)

Eine Mischung von 1.28 g (5 mmol) 72 und o.86 g (5 mmol) 92 wird 8 h bei 9o°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 1.38 g (64.3%) Sdp. 13o°C/O.02 Torr

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.2]oct-2-en-trans-5,6-dicarbonsäure-diethylester (1oo):

IR(Film): 2955, 29oo, 2865, 1725, 1688, 1635, 125o, 119o, 1o5o, 9o5, 847 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ =o.17(s, 9H, CH_3-Si), o.21(s, 9H, CH_3-Si), 2.28(t, 6H, CH_3), 2.5(mc, 4H, H-7/H-8), 2.7-3.35(m, 4H, H-1/H-4/H-5/H-6), 4.17(t, 2H, OCH_2), 4.2o (t, 2H, OCH_2). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ =o.6(q, CH_3-Si), 12.2 (q, CH_3), 21.8 u. 26.o(t, C-7 u. C-8), 39.3 u. 39.7 bzw. 46.3 u. 46.8(d, C-1 u. C-4 bzw. C-5 u. C-6 oder umgekehrt), 6o.7(t, OCH_2), 131.5 u. 132.5 (s, C-2 u. C-3), 173.4 (s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=248(15%, M^+), 256(17%), 221(14%), 168(15%), 147(1oo%), 75(29%), 73(77%).

$C_{2o}H_{36}O_6Si_2$ (428.7) Ber. C 56.o3 H 8.46
Gef. C 56.5o H 8.21

12.4 Mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (93)

1.28 g (5 mmol) 72 und o.71 g (5 mmol) 93 werden gemischt und 4 h bei 9o°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute: 1.71 g (86%) Sdp. 11o°C/0.02 Torr

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (1o1):

IR(Film): 295o, 29oo, 287o, 1717, 1692, 1632, 1435, 135o, 132o, 126o, 121o, 1187, 1o7o, 945, 9oo, 845 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ =o.2(s, 18H, CH_3-Si), 1.65(mc, 4H, H-7/H-8), 3.7(mc, 2H, H-1/H-4), 3.8(s, 6H, OCH_3). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$) : δ =o.4(q, CH_3-Si), 25.5(t, C-7/C-8), 44.2(d, C-1/C-4), 52.o (q, OCH_3), 134.o(s, C-2/C-3 od. C-5/C-6), 142.5(s, C-5/C-6 od. C-2/C-3), 166.o(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=398(6%, M^+), 37o(11%), 257(13%), 251(32%), 167(13%), 147(71%), 75(51%), 73(1oo%).

$C_{18}H_{3o}O_6Si_2$ (398.6) Ber. C 54.23 H 7.58
Gef. C 54.2o H 7.41

12.5 Mit Dichlorvinylencarbonat[138] (1o6)

Eine Mischung von 1o g (39 mmol) 72 und 6.o5 g (39 mmol) 1o6 wird ohne Lösungsmittel 4o h bei 1oo°C gehalten. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Die destillative Aufarbeitung liefert bei 127-134°C und 0.2 Torr eine gelbe, ölige Fraktion (7.75 g).

Diese Fraktion wird mit 5 ml n-Hexan versetzt. Nach mehreren Tagen scheiden sich bei $0^{o}C$ farblose Kristalle ab. Die Mutterlauge wird abdekantiert und die Kristalle dreimal mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: o.2 g (1,3%) Schmp. 144-145°C

^{1}H-NMR(CH_2Cl_2): δ=o.2(s, 18H, CH_3-Si), 2.1(mc, 4H, H-7/H-8), 3.4(mc, 2H, H-1/H-4). - MS(7oeV):m/e=412(1,5%, M^+ mit ^{37}Cl), 41o(2%, M^+ mit ^{35}Cl), 261(14%), 259(37%), 256(25%), 233(24%), 231(66%), 2o5(16%), 2o3(44%), 175(16%), 167(54%), 95(12%), 93(33%), 75(22%), 73(1oo%).

Obwohl eine vollständige Charakterisierung aussteht(zu wenig Substanz), sollte es sich um das 1:1 Cycloaddukt 2,3-Bis (trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo [2.2.2]oct-2-en (1o9) handeln.

13. [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (84)

13.1 Mit Tetracyanethylen (9o)

Wie unter 12.1 werden 1.21 g (5 mmol) 84 und o.64 g (5 mmol) 9o umgesetzt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 3o ml n-Hexan versetzt. Es kristallisiert eine fast farblose Substanz aus. Die Kristalle werden abgesaugt, die Mutterlauge eingeengt und mit 1o ml CCl_4 versetzt, man erhält weitere Kristalle. Zur weiteren Reinigung werden die vereinigten

Festsubstanzen aus einem Diethylether/n-Hexan Gemisch um= kristallisiert. Es werden farblose Blättchen erhalten.

Ausbeute: 1.44 g (78%) Schmp. 1o8°C (Zers.)

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-5,5,6,6-tetracyano-bicyclo[2.2.1] hept-2-en (1o2):

IR(KBr): 296o, 2895, 225o, 1715, 1675, 1615, 146o, 1355, 128o, 126o, 125o, 124o, 1228, 114o, 1o7o, 96o, 9o5, 85o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.32(s, 18H, CH_3-Si), 1.9 u. 2.1 (AB-System, J=11Hz, 2H, H-7/H'-7), 3.7(t, $J_{1,7}=J_{4,7}$=1.7Hz, 2H, H-1/H-4). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.8(q, CH_3-Si), 41.3(t, C-7), 47.7(s, C-5/C-6), 59.8(d, C-1/C-4), 11o.5(s, CN), 112.1 (s, CN), 133.o(s, C-2/C-3). - MS(7oeV):m/e=242(33%, M^+-9o), 128(13%, M^+-84), 76(13%), 73(1oo%).

$C_{17}H_{22}N_4O_2Si_2$ (37o.5) Ber. C 55.11 H 5.99 N 15.12
Gef. C 55.3o H 5.8o N 15.3o

13.2 Mit Maleinsäure-anhydrid (91)

1.21 g (5 mmol) 84 und o.49 g (5 mmol) 91 werden in 1o ml Benzol gemischt. In einer leicht exothermen Reaktion reagieren die beiden Komponenten innerhalb von o.5 h ab. Das Lösungs= mittel wird i.Vak. abrotiert, der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält ein hydrolyseempfindliches, farbloses Öl.

Ausbeute: 1.46 g (85.7%) Sdp. 13o°C/o.o2 Torr

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (103), endo/exo-Gemisch:

IR(Film): 2950, 1890, 1855, 1775, 1665, 1440, 1270, 1250, 1225, 1070, 1053, 920, 900, 850 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.25(s, 18H, CH_3-Si), 1.17-1.97(mehrere m, 2H, H-7/H'-7), 3.1-3.75(mehrere m, 4H, H-1/H-4/H-5/H-6). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$) : δ =0.6(q, CH_3-Si), 132.2(s, C-2/C-3), 136.6(s, C-2/C-3), 170.5(s, Carboxyl), 171.3(s, Carboxyl), die restlichen Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. - MS(70eV):m/e=340(4%, M^+), 243(13%), 242(46%, M^+-84), 155 (12%), 148(10%), 147(73%), 75(91%), 73(100%).

$C_{15}H_{24}O_5Si_2$ (340.5) Ber. C 52.90 H 7.10
Gef. C 52.71 H 7.10

13.3 Mit Fumarsäure-diethylester (92)

2.42 g (10 mmol) 84 und 1.72 g (10 mmol) 92 werden bei Raumtemperatur miteinander gemischt (leicht exotherme Reaktion) und nach 0.5 h im Kugelrohr destilliert. Es wird ein hydrolyseempfindliches, farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 3.60 g (87%) Sdp. 110°C/0.02 Torr

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-trans-5,6-dicarbonsäure-diethylester (104):

IR(Film): 2960, 2900, 1730, 1680, 1450, 1370, 1340, 1315, 1255, 1228, 1180, 1110, 1095, 1055, 1035, 900, 845 cm^{-1}. -

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.18(s, 9H, CH_3-Si, o.22(s, 9H, CH_3-Si), 1.28(t, 6H, CH_3), 1.5o(mc, 2H, H-7/H'-7), 2.7o-3.5o (mehrere m, 4H, H-1/H-4/H-5/H-6), 4.1o(q, 2H, OCH_2), 4.13 (q, 2H, OCH_2). - MS(7oeV):m/e=414(9%, M^+), 243(15%), 242 (76%, M^+-84), 147(9%), 73(1oo%).

$C_{19}H_{34}O_6Si_2$ (414.6) Ber. C 55.o3 H 8.26
Gef. C 55.25 H 8.2o

13.4 Mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (93)

2.42 g (1o mmol) 84 und 1.42 g (1o mmol) 93 werden in 15 ml Benzol gemischt (leicht exotherme Reaktion). Nach o.5 h wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält ein gelbes, hydrolyseempfindliches Öl.

Ausbeute: 3.19 g (83%) Sdp. 11o°C/0.02 Torr

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (1o5):

IR(Film): 295o, 2895, 172o, 168o, 1618, 1433, 132o, 1255, 1212, 11oo, 1o6o, 1o35, 912, 89o, 85o cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.2(s, 18H, CH_3-Si), 2.4(mc, 2H, H-7/H'-7), 3.5(t, $J_{1,7}=J_{4,7}$=1Hz, 2H, H-1/H-4), 3.84(s, 6H, OCH_3). - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=o.4(q, CH_3-Si), 51.8(q, OCH_3), 54.8(d, C-1/C-4), 68.2(t, C-7), 142.1(s, C-2/C-3 od. C-5/C-6), 152.7(s, C-5/C-6 od. C-2/C-3), 165.4(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=384 (3%, M^+), 148(13%), 147(1oo%), 89(12%), 75(29%), 73(33%), 59 (13%).

$C_{17}H_{28}O_6Si_2$ (384.5) Ber. C 53.o8 H 7.34
Gef. C 52.8o H 7.39

13.5 Mit Dichlorvinylencarbonat (1o6)

9.8o g (4o.5 mmol) 84 werden zusammen mit 6.25 g (4o.5 mmol) 1o6 in 1oo ml Benzol 4o h auf 75°C erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, zuletzt bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum. Der braune Rückstand wird in 1oo ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 1o g Kieselgel (Woelm, Akt. I) 1o min ausgerührt. Nach der Abtrennung des Kieselgels wird eingeengt und der Rückstand über Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Man erhält ein farbloses Öl, das im Ölpumpenvakuum bei 4o°C über 3 h von allen noch flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Das Produkt ist analysenrein.

Ausbeute: 5.42 g (33.8%)

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (1o9):

IR(Film): 295o, 289o, 1845, 168o, 1625, 134o, 127o, 1245, 1215, 1o9o, 955, 895, 845 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=o.23 (s, 18H, CH_3-Si), 1.91 u. 2.17(AB-System, J=1oHz, 2H, H-7/H'-7), 3.22(t, $J_{1,7}=J_{4,7}$=2Hz, 2H, H-1/H-4). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$) :δ =o.65(q, CH_3-Si), 39.1(t, C-7), 58.5(d, C-1/C-4), 1o6.7 (s, C-5/C-6), 132.5(s, C-2/C-3), 148.9(s, Carbonat-C). - MS(7oeV):m/e=398(1.7%, M^+ mit ^{37}Cl), 396(2.7%, M^+ mit ^{35}Cl), 363(8%, M^+-Cl), 361(2o%, M^+-Cl), 242(6%, M^+-84), 147(2o%), 73(1oo%).

$C_{14}H_{22}Cl_2O_5Si_2$ (397.4) Ber. C 42.31 H 5.58
Gef. C 42.41 H 5.63

14. Hydrolyseversuche am 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (1o9)

a) Partielle Hydrolyse des Bis-silyl-endiol-ether-Teils an Kieselgel:

In einem Fall wurde bei der Reinigung von 1o9 über Kieselgel eine farblose kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 97°C erhalten. Es handelt sich dabei um ein teilweise desilyliertes Produkt. Versuche, dieses Ergebnis zu reproduzieren, scheiterten, auch unter Verwendung von Kieselgel verschiedener Aktivitätsstufen. Die Substanz konnte nicht wieder erhalten werden.

3-(Trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (11o):

IR(KBr): 34oo, 293o, 182o, 1745, 1448, 1347, 124o, 1215, 1197, 1137, 1o77, 1oo7, 992, 96o, 93o, 898, 86o, 827 cm^{-1}. - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=o.4(q, CH_3-Si), 28.5(t, C-7), 54.1(d, C-4), 62.7(d, C-1), 76.6(d, C-3), 1o3.9(s, C-5 od. C-6), 1o6.5 (C-6 od. C-5), 147.2(s, Carbonat-C), 2o1.7(s, C-2). - MS(7oeV):m/e=311(4.6%, M^+-CH_3), 3o9(7%, M^+-CH_3), 263(9%), 261(25%), 217(28%), 2o1(21%), 136(1o%), 134(15%), 1o3(15%), 1o3(15%), 93(22%), 75(15%), 73(1oo%).

$C_{11}H_{14}O_5Cl_2Si_2$ (325.2) Ber. C 4o.62 H 4.33
Gef. C 4o.5o H 4.27

b) Versuch der vollständigen Hydrolyse des Bis-silyl-endiol-ether-Teils mit Kaliumfluorid in Tetrahydrofuran:
1.5o g (3.8 mmol) 1o9 werden nach Lit.[143] mit o.5o g $KF \cdot 2H_2O$ in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran 5 h bei Raumtemperatur gerührt. 1o9 wird nicht hydrolysiert und kann unverändert wiedergewonnen werden.

c) Vollständige saure Hydrolyse von 1o9 nach Scharf[139]:
3.8o g (9.6 mmol) 1o9 werden zusammen mit 5 ml Dioxan und 1o ml Wasser etwa 1 h bei 5o°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Das Reaktionsgemisch wird solange mit Diethylether perforiert, bis die Reaktionslösung farblos ist. Im Extraktionsgefäß scheiden sich farblose Kristalle ab, die abgesaugt und zweimal mit 3o ml Ether gewaschen werden.

Ausbeute: o.5 g (3o%) Schmp. 15o°C (Zers.)

IR(KBr): 355o, 343o, 335o-23oo, 172o, 168o, 1615, 1465, 144o, 13oo, 124o, 12o5, 116o, 11o5, 1o4o, 99o, 91o, 84o, 815 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR($[D_6]$DMSO):ABCMX-System, δ=2.25-2.45 (2m, AB-Teil, 2H), 2.7o(mc, C-Teil, 1H), 4.42(d, J=2.2Hz, M-Teil, 1H), 6.48(t, J=3Hz, X-Teil, 1H), 9.4(mc, 1H). - ^{13}C-NMR($[D_6]$DMSO): δ=22.65(t, CH_2), 46.71(d, CH), 58.69 (d, CH), 13o.8(d), 154.1(s), 174.8(s, Carboxyl), 2o2.5 (s, Carbonyl). - MS(7oeV):m/e=172(25.5%, M^+), 154(48%, M^+-H_2O), 136(51%, M^+-2H_2O), 127(42%), 126(42%), 11o(24%), 1o9(25%), 1o7(12%)m 99(46%), 98(62%), 97(44%), 82(27%), 81(41%), 8o(71%), 69(25%), 55(75%), 44(71%), 43(1oo%), 27(91%).

$C_7H_8O_5$ (172.1) Ber. C 48.8o H 4.65
Gef. C 48.68 H 4.53

Aufgrund der spektroskopischen Daten, der C,H-Analyse und der plausiblen Bildungsweise wird die Struktur 116 für die Substanz vorgeschlagen, obwohl mit den bisher angenommenen Kopplungskonstanten das ^{1}H-NMR-Spektrum zwar angenähert, jedoch noch nicht befriedigend simuliert werden konnte.

15. Oxidation von Bis(trimethylsilyl)endiolethern mit Brom

15.1 Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1,4-cyclohexadien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (97) mit Brom

1.3o g (3.5 mmol) 97 werden in 2o ml CCl_4 gelöst, auf 0°C gekühlt und ähnlich wie in Lit.[115] beschrieben mit einer 5%igen Lösung von Brom in CCl_4 versetzt, bis sich die Bromlösung nicht mehr entfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h auf 6o°C geheizt. Beim Abkühlen auf 0°C fällt eine farblose Substanz aus, die abgesaugt und mit wenig kaltem CCl_4 gewaschen wird.

Ausbeute: o.6o g (76%) Schmp. 141°C

4,5-Dihydroxy-phthalsäure-dimethylester (117):

IR(KBr): 3455, 332o, 294o, 172o, 169o, 16o8, 1598, 144o, 1435, 1385, 1325, 13o8, 127o, 122o, 112o, 977, 968, 915, 78o, 762 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR([D_6]-Aceton): δ=3.75(s, 6H, CH_3),

7.1(s, 2H, H-3/H-6), 8.6(mc, 2H, OH). - ^{13}C-NMR([D_6]-Aceton) : δ=52.4(q, OCH_3), 116.8(d, C-3/C-6), 125.6(s, C-4/C-5), 148.1(s, C-1/C-2), 168.2(s, Carboxyl). - MS(7oeV):m/e=226 (26%, M^+), 195(1oo%, M^+-OCH_3), 51(11%).

$C_{1o}H_{1o}O_6$ (226.2) Ber. C 53.o9 H 4.42
Gef. C 52.59 H 4.48

15.2 Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2,1]hept-2-en (1o9) mit Brom

Wie unter 15.1 wird eine Lösung von 5.6 g (14 mmol) 1o9 in 6o ml CCl_4, jedoch bei Raumtemperatur mit 5%iger Bromlösung behandelt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und das Lösungs=mittel erst im Wasserstrahlvakuum, dann im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält ein hellgelbes an der Luft rauchendes Öl.

Ausbeute: 5.6 g (99%)

3-Brom-3-(trimethylsilyloxy)-5,6-dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (118):

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ =o.3(s, 9H, CH_3-Si), 2.5 u. 2.8 (AB-System mit Feinstruktur, J=8Hz, 2H, H-7/H'-7), 3.6(m, 1H, H-4 od. H-1), 4.2(m, 1H, H-1 od. H-4). - ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=1.1 (q, CH_3-Si), 31.8(t, C-7), 61.6 u. 63.1(d, C-1 u. C-4), 92.4 (s, C-3), 1o3.6 u. 1o4.6(s, C-5 u. C-6), 146.8(s, Carbonat-C), 194.6(s, C-2).

Wegen der Instabilität der Verbindung konnte noch keine ein=wandfreie Elementaranalyse erhalten werden.

2.8 g des Öls werden im Ölpumpenvakuum langsam auf 9o°C erwärmt. Ab 85°C tritt Entsilylierung unter Bildung einer gelben Festsubstanz ein. Dieselbe Festsubstanz scheidet sich auch nach mehreren Tagen in Form dunkelgelber Kristalle aus der ursprünglichen Reaktionslösung ab.

Ausbeute: 1.7o g (97%) Schmp. 16o°C (Zers.)

5,6-Dichlor-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dion (119):

IR(KBr): 3o35, 2995, 183o, 178o, 175o, 1484, 1455, 1255, 122o, 1175, 1o8o, 1o15, 975, 912, 755 cm^{-1}. - ^{1}H-NMR ([D_6]Aceton): δ=2.96 u. 3.1o(AB-System mit Triplett-Feinstruktur, J=15Hz, 2H, H-7/H'-7), 4.24(t, $J_{1,7}=J_{4,7}$=1.5Hz, 2H, H-1/H-4). - ^{13}C-NMR([D_6]Aceton): δ=29.1(t, C-7), 63.8 (d, C-1/C-4), 1o5.7(s, C-5/C-6), 147.4(s, Carbonat-C), 192.8(s, C-2/C-3). - MS(7oeV):m/e=252(9%, M^+ mit ^{37}Cl), 25o(14%, M^+ mit ^{35}Cl), 224(21%, M^+-CO), 222(34%, M^+-CO), 187(13%), 145(24%), 143(86%), 138(17%), 134(25%), 117(19%), 115(64%), 89(36%), 87(1oo%), 74(25%), 69(34%), 55(81%), 51(93%), 39(54%).

$C_8H_4Cl_2O_5$ (251.o) Ber. C 38.27 H 1.59 Cl 28.24
Gef. C 38.5o H 1.63 Cl 28.29

Literaturverzeichnis

1) P.de Mayo, Molecular Rearrangements (2 Tle.), Interscience Publ., New York 1963-64.

2) T.S. Stevens und W.E. Watts, "Selected Molekular Rearrangements", Van Nostrand Reinhold Company, London 1973.

3) Mechanisms of Molekular Migrations (4 Bde., Hrsg.: B.S. Thyagarajan). Wiley, New York 1968-1971.

4) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (197o).

5) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).

6) N.T. Anh, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1972.

7) D. Seebach, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 177 (1969).

8) G. Maier, "Valenzisomerisierungen", Verlag Chemie, Weinheim 1972.

9) P. Wieland und H. Kaufmann, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln, Einführung und Handhabung", Uni-Taschenbücher 88, Birkhäuser Verlag, Basel 1972.

1o) J.B. Hendrickson, Angew. Chem. 86, 71 (1974).

11) N.D. Epiotis, Angew. Chem. 86, 825 (1974).

12) J.A. Berson, Acc. Ghem. Res. 1, 152 (1968).

13) R.B. Woodward und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 395, 2o46 (1965).

14) G.B. Gill, Q. Rev., Chem. Soc. 22, 338 (1968).

15) M.T. Reetz, Angew. Chem. 84, 161 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. 11, 129 (1972).

16) M.T. Reetz, Angew. Chem. 84, 163 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. 11, 131 (1972).

17) M.T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

18) C.J. Attridge, Organometal. Chem. Rev.A, 5, 323 (197o).

19) A.J. Ashe, III, J. Am. Chem. Soc. 92, 1233 (197o).

2o) A.P. Hagen und P.J. Russo, J. Organomet. Chem. 51, 125 (1973).

21) P. Jutzi und R. Sauer, J. Organomet. Chem. 5o, C 29 (1973).

22) M.N. Andrews, P.E. Rakita und G.A. Taylor, Tetrahedron Lett. 1973, 1851.

23) Yu.N. Luzikov, N.M. Sergeyev und Yu.A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 65, 3o3 (1974).

24) Yu.A. Ustynyuk, Yu.N. Luzikov, V.I. Mstislavsky, A.A. Azizov und I.M. Pribytkova, J. Organomet. Chem. 96, 335 (1975).

25) N.M. Andrews und P.E. Rakita, J. Organomet. Chem. 82, 29 (1974).

26) R.B. Larrabee, J. Organomet. Chem. 74, 313 (1974).

27) A.G. Brook, Acc. Chem. Res. 7, 77 (1974).

28) J.C. Pommier und D. Lucas, J. Organomet. Chem. 57, 139 (1973).

29) D.H. O'Brien und C.-P.Hrang, J. Organomet. Chem. 27, 185 (1971).

3o) F. Dubondin, E. Frainnet, G. Vincon und F. Dabescat, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C, 276, 1469 (1973).

31) J.J. Howe und T.J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc. 91, 5378 (1969).

32) T.J. Pinnavaia, W.T. Collins und F.F. Howe, J. Am. Chem. Soc. 92, 4544 (197o).

33) I.K. Kusnezowa, K. Rühlmann und E. Gründemann, J. Organomet. Chem. 47, 53 (1973).

34) H. Shanan-Atidi und Y. Shvo, Tetrahedron Lett. 1971, 6o3.

35) I.K. Kusnezowa, G. Michael und K. Rühlmann, J. Prakt. Chem. 318, 413 (1976).

36) H.J. Reich und D.A. Murcia, J. Am. Chem. Soc. 95, 3418 (1973).

37) R.M. Harrison, J.D. Hobson und A.W. Midgley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 24o3.

38) R. West, Adv. Organomet. Chem. 16, S.1 (1977).

39) R. West, Pure Appl. Chem. 19, 291 (1969).

4o) P. Nowakowski und R. West, J. Am. Chem. Soc. 98, 5616 (1976).

41) U. Wannagat, Organomet. Chem. IUPAC Symp. 1, 274 (1966).

42) W.I. Bevan, R.N. Haszeldine, J. Middleton und A.E. Tipping, J. Organomet. Chem. 23, C 17 (197o).

43) J. Retey und B. Zagalak, Angew. Chem. 85, 721 (1973).

44) R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971).

45) M.T. Reetz, M. Kliment und M. Plachky, Angew. Chem. 86, 899 (1974).

46) M.T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. 16, S.35 (1977).

47) K. Mackenzie, J. Chem. Soc. C, 1969, 1784.

48) D.G. Farnum und G.R. Carlson, J. Am. Chem. Soc. 92, 67oo (197o).

49) M.T. Reetz, Habilitationsschrift, Universität Marburg, 1974.

5o) G. Neumeier, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1975.

51) S. Cohen, J.R. Lacher und J.D. Park, J. Am. Chem. Soc. 81, 348o (1959).

52) M.T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. 16, S.59 (1977).

53) M.T. Reetz, G. Neumeier und M. Kaschube, Tetrahedron Lett. 1975, 1295.

54) R.S. Rasmussen, D.D. Tunnicliff und R.R. Brattain, J. Am. Chem. Soc. 71, 1o68 (1949).

55) H.P. Koch, J. Chem. Soc. 1951, 512.

56) E.I. Matrosov und M.I. Kabachnik, Spectrochim. Acta, 28A, 191 (1972).

57) A.I. Kol'tsov und G.M. Kheifets, Russ. Chem. Rev. 4o, 773 (1971).

58) A.I. Kol'tsov und G.M. Kheifets, Russ. Chem. Rev. 41, 452 (1972).

59) J.L. Burdett und M.T. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 86, 2105 (1964).

6o) G. Allen und R.A. Dwek, J. Chem. Soc. B, 1966, 161.

61) D.J. Bertelli, T.G. Andrews und P.O. Crews, J. Am. Chem. Soc. 91, 5286 (1969).

62) E. Breitmaier, G. Jung und W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971) und dort zit. Lit.

63) L. Weiler, Can. J. Chem. 5o, 1975 (1972).

64) N.N. Shapet'ko, S.S. Berestova, G.M. Lukovkin und Yu.S. Bogachev, Org. Magn. Reson. 7, 237 (1975).

65) S.I. Chan, L. Lin, D. Clutter und P. Dea, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 65, 816 (197o).

66) M.T. Reetz und M. Kaschube, unveröffentlicht 1975.

67) F.G. Baglin und C.B. Rose, Spectrochim. Acta, Part A, 26, 2293 (197o).

68) W. Städeli, R. Hollenstein und W.V. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 6o, 948 (1977).

69) K. Yamada, N. Mizuno und Y. Hirata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31, 543 (1958).

7o) S.C. Srivasta und R.S. Singh, Indian J. Pure Appl. Phys. 5, 572 (1967).

71) M.T. Reetz und G. Neumeier, unveröffentlicht 1976.

72) B. Eistert und G. Bock, Chem. Ber. 92, 1239 (1959).

73) M.-L.Josien, N. Fuson, J.-M. Lebus und T.M. Gregory, J. Chem. Phys. 21, 331 (1953).

74) M.P. Kunstmann und L.H. Mitscher, J. Org. Chem. 31, 2921 (1966).

75) D.F. Martin, W.C. Fernelius und M. Shamma, J. Am. Chem. Soc. 81, 13o (1959).

76) E.A.V. Ebsworth, in "The Band to Carbon", A.G. Mc. Diamid, Herausgeber Marcel Dekker, New York 1968.

77) A.J. Fatiadi, H.S. Isbell und W.F. Sager, J. Res. Natl. Bur. Std. 67A, 153 (1963).

78) R.G. Jones und H.A. Shonk, J. Am. Chem. Soc. 67, 1o34 (1945).

79) H. Ulrich und R. Richter in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 7/3a, S.2o2, Thieme, Stuttgart 1977.

8o) L.A. Bigelow und H.H. Reynolds, Org. Synth. Coll. Vol. I, S.476, Wiley, New York 1948.

81) S. Gabriel und E. Leupold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1272 (1898).

82) R.G. Charles, Org. Synth. 39, 61 (1959).

83) Übersichten: A.E. Pierce, "Silylation of Organic Compounds", Pierce Chemical Co., Rockford, Illinois 1968; A.R. Fessenden und J. Fessenden, Chem. Rev. 61, 361 (196o); L. Birkofer und A. Ritter, Angew. Chem. 77, 414 (1965); J.F. Klebe, Adv. Org. Chem. VIII, S.97-179 (1972); M.V. Kashutina, S.L. Ioffe und V.A. Tartakovskii, Russ. Chem. Rev. 44, 733 (1975).

84) D. Eggerding und R. West, J. Am. Chem. Soc. 97, 2o7 (1975).

85) J.F. Heller, Liebigs Ann. Chem. 24, 1 (1837).

86) L. Birkofer, H. Ritter und W. Giessler, Chem. Ber. 96, 1473 (1963).

87) L. Birkofer, R. Richter und A. Ritter, Chem. Ber. 93, 2804 (1960).

88) R.O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).

89) J.E. Baumann und J.C. Wang, Inorg. Chem. 3, 368 (1964).

90) G. Höfle, Tetrahedron 33, 1963 (1977).

91) C. Dufraisse, Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 1880 (1936).

92) G. Wanag, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 274 (1937).

93) A. Schönberg und R. Moubasher, J. Chem. Soc. 1944, 366.

94) N.N. Shapet'ko und D.N. Shigorin, J. Struct. Chem. 8, 538 (1967).

95) L.F. Power, K.E. Turner und F.H. Moore, J. Cryst. Mol. Struct. 5, 59 (1975).

96) J.P. Schaefer und P.J. Wheatley, J. Chem. Soc. A, 1966, 528.

97) R. West, J. Am. Chem. Soc. 80, 3246 (1958).

98) E.J. Corey und A. Venkateswarlu, J. Am. Chem. Soc. 94, 6190 (1972).

99) L.H. Sommer, "Stereochemistry, Mechanism and Silicon", S.132, 138, McGraw-Hill, New York, N.Y. 1965.

100) K.K. Ogilvie, E.A. Thompson, M.A. Quilliam und J.B. Westmore, Tetrahedron Lett. 1974, 2865.

101) V.N. Torocheshnikov, N.M. Sergeyev, N.A. Viktorov, G.S. Goldin, V.G. Poddubny und A.N. Kolfsova, J. Organomet. Chem. 70, 347 (1974).

102) F.A. Cotton und D.J. Ciappenelli, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 197 (1972).

1o3) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 1o7, 3o7o (1974).

1o4) R.E. Wasylishen, G.S. Birdi und A.F. Janzen, Inorg. Chem. 15, 1o54 (1976).

1o5) V. Galasso, G. Pellizer, H. LeBail und G.C. Pappalardo, Org. Magn. Reson. 8, 457 (1976)

1o6) S. Skujins, J. Delderfield und G.A. Webb, Tetrahedron 24, 48o5 (1968).

1o7) F. Bohlmann, T. Friedrich, C. Köppel und H. Schwarz, Org. Mass. Spectrom. 1o, 158 (1975).

1o8) S. Lit. 99), S.58.

1o9) R. West, H.-J. Niu, D.L. Powell und M.V. Evans, J. Am. Chem. Soc. 82, 62o4 (196o).

11o) S. Winstein, Q. Rev., Chem. Soc. 23, 141 (1969).

111) R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hofmann und H.D. Scharf, Angew. Chem. 89, 414 (1977).

112) H.v. Euler und B. Eistert, Chemie und Biochemie der Re= duktone und Reduktonate, S.38, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1957.

113) H. Heyns, G. Rüdiger und H. Paulsen, Chem. Ber. 1o5, 1oo4 (1972).

114) K. Rühlmann und S. Poredda, J. Prakt. Chem. 12, 18 (196o).

115) J. Strating, S. Reiffers und H. Wynberg, Synthesis 1971, 2o9.

116) H.-G. Heine, Chem. Ber. 1o4, 2869 (1971).

117) Übersicht: K. Rühlmann, Synthesis 1971, 236.

118) Lit. 117) S.242

119) K.N. Welch, J. Chem. Soc. 1931, 673.

12o) X. Creary und A.J. Rollin, J. Org. Chem. 42, 4231 (1977).

121) J.K. Rasmussen, Synthesis 1977, 91.

122) S. Danishefsky und T. Kitahara, J. Am. Chem. Soc. 96, 7807 (1974); S. Danishefsky und T. Kitahara, J. Org. Chem. 40, 538 (1975); S. Danishefsky, T. Kitahara, P.F. Schuda und S.J. Etheredge, J. Am. Chem. Soc. 98, 3028 (1976).

123) S. Danishefsky, R.K. Singh und R.B. Grammill, J. Org. Chem. 43, 379 (1978) und dort zit. Literatur.

124) R.E.K. Winter und M.L. Honig, J. Am. Chem. Soc. 93, 4616 (1971).

125) K. Rühlmann, H. Seefluth und H. Becker, Chem. Ber. 100, 3820 (1967).

126) J.J. Bloomfield, Tetrahedron Lett. 1968, 587.

127) J.J. Bloomfield, H.M. Frey und J. Metcalfe, Int. J. Chem. Kinet. 3, 85 (1971).

128) G. Hesse und E. Bücking, Liebigs Ann. Chem. 563, 31 (1949).

129) M.R. Thaoker und G. Bagavant, Indian J. Chem. 7, 232 (1969).

130) H.H. Inhoffen und H. Krämer, Chem. Ber. 87, 488 (1954).

131) H.W. Wanzlick, G. Gollner und H. Milz, Chem. Ber. 88, 72 (1955).

132) G. Simchen und W. Kober, Synthesis 1976, 259.

133) St. Torkelson und C. Ainsworth, Synthesis 1977, 431.

134) H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktionen, S.54, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

135) J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967).

136) H.J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 58, 643 (1939).

137) S. Soloveichik und H. Krakauer, J. Chem. Educ. 43, 532 (1966).

138) H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. 7, 215 (1968).

139) H.-D. Scharf und W. Küsters, Chem. Ber. 105, 564 (1972).

14o) H.-D. Scharf, Angew. Chem. 86, 567 (1974).

141) H.-D. Scharf, P. Friedrich und A. Linckens, Synthesis 1976, 256.

142) H.-D. Scharf, W. Küsters und J. Fleischhauer, Chem. Ber. 1o4, 3o3o (1971).

143) M.E. Jung, C.A. McCombs, Tetrahedron Lett. 1976, 2935.

144) M.B. Rubin, Fortschr. chem. Forsch. 13, 251 (1969).

145) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 154o (1961).

Lebenslauf

9.7.1944	geb. in Rosenheim als Sohn des Kaufmanns Johann Neumeier und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Seebacher
1950 - 1955	Volksschule Rosenheim
1955 - 1963	Oberrealschule Rosenheim
1963 - 1965	Praktikum bei den Aschaffenburger Zellstoffwerken, Werk Pharmazell
1965 - 1967	Bundeswehr
1967 - 1971	Ohm-Polytechnikum Nürnberg
Febr. 1971	Ing. grad.
1971 - 1975	Studium der Chemie an der Universität Marburg
Mai 1974	Hauptdiplomprüfung in Chemie
seit Aug. 1974	Anfertigung von Diplom- und Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Doz. Dr. M.T. Reetz